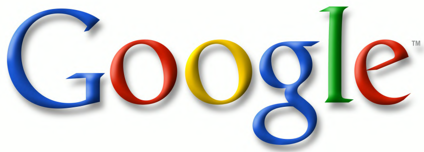
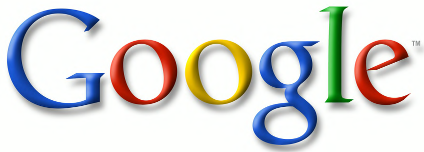
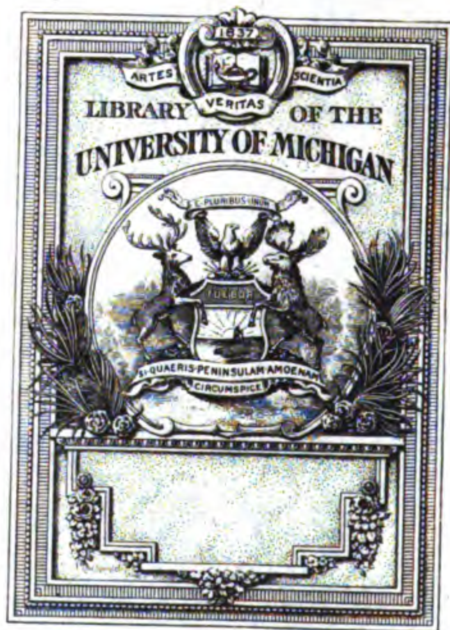
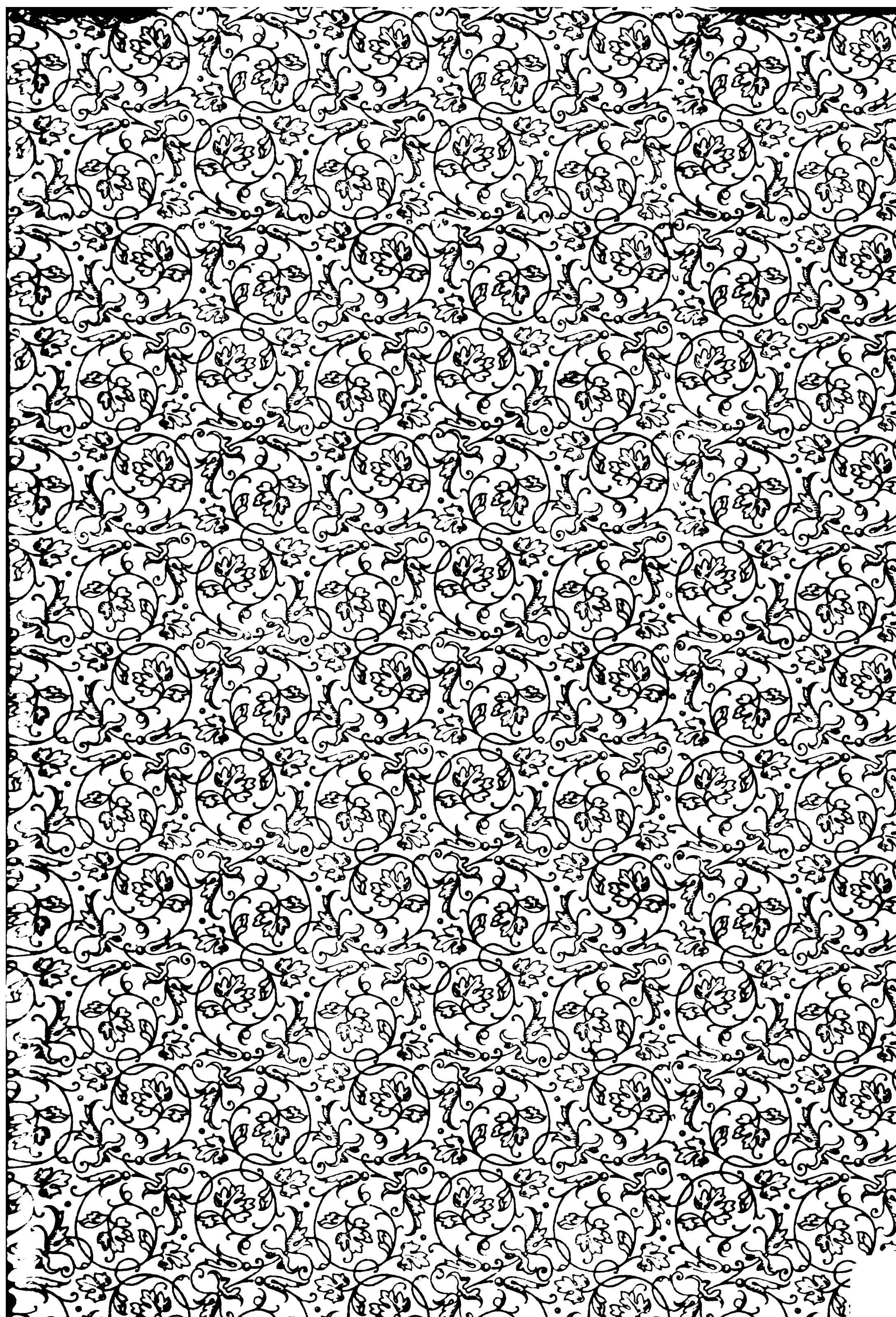



Google


1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

Bericht

über die

Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften

Für 1899

Braunschweig
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1905

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

und verwandter Teile anderer Wissenschaften

Begründet von

J. Liebig und H. Kopp

unter

Mitwirkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

G. Bodländer und W. Kerp

Für 1899

Dritter Teil

Organische Chemie von Campher bis Schluß; Register

Braunschweig
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1905

Inhaltsverzeichnis des dritten Teiles.

Campherarten.

Alkaloide.

Indolgruppe.

Pyrazol- und Isopyrazolgruppe.

Benzopyrazol- oder Indazolgruppe.

Imidazol- oder Glyoxalingruppe. Benzimidazolgruppe.

Oxazol- und Thiazolgruppe.

Triazolgruppen.

Anhang. Triazanderivate.

Thiodiazolgruppen.

Hydropyridine.

Chinolingruppe.

Acridingruppe.

Oxazine und Thiazine.

Diazingruppen.

Formazylverbindungen.

Hydrazine. Hydrazone.

Organische Phosphor-, Silicium- und Quecksilberverbindungen.

Eiweißstoffe.

Enzyme.

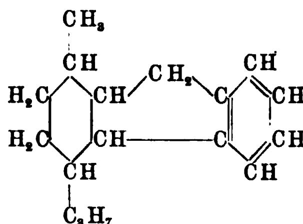
Campherarten.

J. W. Brühl. Physikalische Eigenschaften einiger Campherarten und verwandter Körper [1]). — Der Verfasser gibt zunächst in einer Tabelle für *r-Carvon*, *Carvacrol*, ein *drei Jahre altes* Präparat von *Tanaceton*, frisch dargestelltes *Tanaceton* und ein *zehn Monate altes Tanaceton*, ferner für *d-Caron*, für dasselbe Präparat nach dreimonatlichem Stehen, für *Dihydrocarvon*, *Dihydroeucarvon*, *Carvotanaceton*, *Carvenon*, *Trimethylencarbonsäure Tetramethylencarbonsäure* und eine Lösung von *Caron* in wässerigem Äthylalkohol, sowie für den zur Lösung benutzten wässerigen Äthylalkohol (60 Proz.) die spezifischen Gewichte bei 0° und bei 20° und die Brechungsindices für sechs verschiedene Lichtarten bei 0°. — Außer seinen eigenen Beobachtungen führt der Verfasser die von Stohmann bestimmten Verbrennungswärmen für die genannten Verbindungen an, sowie die berechneten Molekularvolumina bei 20°, die beobachtete spezifische Refraktion und Dispersion und die molekulare Refraktion und Dispersion. An die vorliegenden Messungen werden eingehende Betrachtungen angeknüpft, inwiefern sich aus ihnen Schlüsse auf die Konstitution der fraglichen Körper ziehen lassen. *Btz.*

O. Wallach. Zur Kenntnis der Terpene und ätherischen Öle. 45. Abhandlung. Kondensationsprodukte von Benzaldehyd und einigen Ketonen der Terpenreihe [2]). — In früheren Mitteilungen [3]) hat Verfasser nachgewiesen, daß gesättigte cyklische Ketone mit fünf, sechs und sieben Kohlenstoffatomen im Ring sich mit Benzaldehyd genau wie cyklische Ketone kondensieren, falls der Ketogruppe eine Methylengruppe benachbart ist. Die Untersuchungen sind in Gemeinschaft mit M. C. Burt weiter verfolgt. — I. *Benzylidenmenthon.* Während sich Menthon mit Hilfe alkalischer Kondensationsmittel nur langsam mit Benzaldehyd kondensieren läßt, verläuft die Reaktion bei Anwendung von Salzsäuregas glatt. In ein Gemisch von 40 g Menthon und 27,5 g Benzaldehyd wird unter Kühlung trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Die erstarrende Masse wird zur Entfernung überschüssiger Salzsäure mit Sodalösung gut verrieben und aus heißem Alkohol

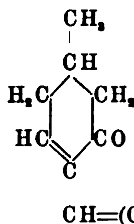
[1]) Ber. 32, 1222—1236. — [2]) Ann. Chem. 305, 261—276. — [3]) Ber. 29, 1595, 2955; JB. f. 1896, S. 1531.

oder Petroläther umkristallisiert. Schmelzp. 140°. Um aus dem Hydrochlorbenzylidenmenthon zum Benzylidenmenthon zu kommen, werden 50 g der Verbindung mit Natriumalkoholat (8 g Na in $^1/_2$ Liter Alkohol) erwärmt und nach dem Abblasen des Alkohols das zurückbleibende Öl abgehoben und destilliert; Siedep. 188 bis 189° (12 mm). Mit Bromwasserstoff entsteht ein bei 115 bis 116° schmelzendes Bromid. Durch Reduktion des Benzylidenmenthons in alkoholischer Lösung mittels Natrium entsteht *Benzylmenthol*, $C_{10}H_{18}<^{OH}_{CH_2C_6H_5}$. Siedep. 181 bis 183° (10 mm). Dasselbe existiert in zwei physikalisch isomeren Modifikationen, deren eine (aus Äther umkristallisiert) bei 111 bis 112° schmilzt, während die andere bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. Durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd (20 g) auf Benzylmenthol (10 g) entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{24}$, dem Verfasser die Konstitution:



zuschreibt. Benzylidenmenthonoxim schmilzt, aus Alkohol umkristallisiert, bei 161°. Durch Reduktion in alkoholischer Lösung mittels Natrium bildet sich *Benzylidenmenthylamin*, $C_{17}H_{23}NH_2$. Die Äthylenbindung bleibt also in diesem Falle bestehen. Zum Benzylmenthylamin kann man jedoch durch Oxydation von Benzylmenthol, Oximierung des entstehenden Ketones und Reduktion des Oxims gelangen. Das Benzylmenthon siedet bei 177 bis 179°, die anderen eben erwähnten Verbindungen sind noch nicht näher untersucht. II. *Tetrahydrocarvon und Benzaldehyd.* Leitet man in ein Gemisch von 20 g Tetrahydrocarvon und 14 g Benzaldehyd trockenes Salzsäuregas ein, so entsteht eine schwarze, sirupöse Masse. Nach dem Durchreiben mit trockener Soda und Waschen mit Ligroin bleibt auf dem Filter ein fester Körper zurück, der sich als chlorfrei erwies und, aus Petroläther umkristallisiert, bei 175° schmolz. In Alkohol und Ligroin ist er fast unlöslich. Durch die Analyse wurde die Zusammensetzung zu $C_{24}H_{28}O_2$ ermittelt. Die Reaktion verläuft unerwartet nach der Gleichung: $C_{10}H_{18}O + 2\,C_6H_5COH = H_2O + C_{24}H_{28}O_2$. Ausbeute 10 Proz. —

III. *Pulegon und Benzaldehyd. Benzylidenpulegon*, $C_{10}H_{14}O : CHC_6H_5$, entsteht durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Pulegon (30 g) und Benzaldehyd (21 g), in 10 g Alkohol gelöst; Siedep. 202 bis 203° (12 mm). Bei der Reduktion in äthylalkoholischer Lösung wurde *Benzylpulegol*, $C_{10}H_{16} . OH . CH_2C_6H_5$, erhalten, das bei 192 bis 195° (10 mm) siedet. Bei der Wasserentziehung mittels Phosphorpentoxyd entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{22}$; Siedep. 162 bis 164° (10 mm). IV. *Dihydrocarvon und Benzaldehyd.* 10 g Dihydrocarvon und 7 g Benzaldehyd werden mit Natriumäthylat versetzt und nach achttägigem Stehen auf Eis gegossen. Das ausgeschiedene Öl lieferte bei der Destillation neben 50 Proz. nicht angegriffenen Dihydrocarvons ein bei 187 bis 190° (10 mm) übergehendes Öl, das als *Benzylidendihydrocarvon*, $C_{10}H_{14}O : CHC_6H_5$, angesprochen wurde. Durch Reduktion desselben entsteht Benzyldihydrocarvol, $C_{10}H_{16}OHCH_2C_6H_5$. Siedep. 182 bis 183° (10 mm). Durch Phosphorpentoxyd entsteht aus diesem Alkohol ein Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{22}$. Siedep. 166 bis 169° (10 mm). Benzylidendihydrocarvon bildet ein bei 145 bis 146° schmelzendes Oxim (aus Methylalkohol). Nach den Ergebnissen der Analyse liegt ein *Oximhydrat* vor, $C_{17}H_{20}NOH + H_2O$. — V. *Carvenon und Benzaldehyd.* Beim Zusammenbringen von Carvenon, Benzaldehyd und Natriumäthylat bildet sich ein sehr loses Additionsprodukt des Carvenons. Bei Anwendung von Salzsäuregas als Kondensationsmittel verläuft die Reaktion ähnlich wie bei Tetrahydrocarvon nach folgender Gleichung: $C_{10}H_{16}O + 2\,C_6H_5CHO + HCl = H_2O + C_{24}H_{26}O_2 . HCl$. Das entstehende Produkt bildet farblose, bei 197° schmelzende Kristalle, die in Alkohol schwer, in Chloroform leicht löslich sind. Durch dreiviertelstündiges Erhitzen des Chlorids bis zum Schmelzen im Vakuum wurde ein chlorfreies Produkt erhalten, das, aus Methylalkohol umkristallisiert, bei 170 bis 179° schmolz und die Zusammensetzung $C_{24}H_{26}O_2$ besaß. — VI. *Menthenon und Benzaldehyd.* Das Menthenon, dem die Konstitution:



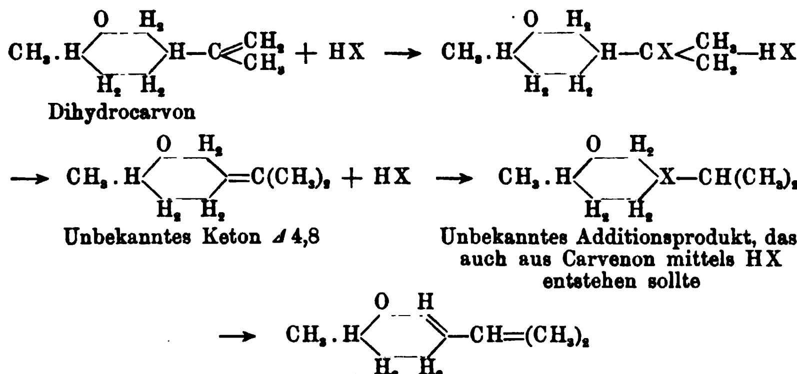
zugesprochen wird, liefert auffallenderweise bei der Behandlung mit Benzaldehyd und Natriumäthylat ein bei 129 bis 130° schmelzendes

Produkt der Zusammensetzung $C_{24}H_{24}O$, das nach folgender Gleichung entsteht: $C_{10}H_{16}O + 2\,C_6H_5CHO = 2\,H_2O + C_{10}H_{12}O(CHC_6H_5)_2$ (*Dibenzylidenmenthon*). Bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig entsteht eine Verbindung $C_{24}H_{26}O$, das Carbonyl des Menthenons ist aber zur Alkoholgruppe reduziert. — VII. *Condensation von Benzaldehyd mit Carvon und Eucarvon.* Über den Verlauf der Reaktion ist schon früher berichtet worden [1]). Die Zusammenfassung der gewonnenen Resultate ergibt, daß nur Menthon, Pulegon und Bihydrocarvon sich mit Benzaldehyd normal kondensieren; abweichend verhalten sich — in bemerkenswerter Übereinstimmung — Carvenon und Bihydrocarvenon, beide kondensieren sich mit 2 Mol. Aldehyd; Eucarvon schließt sich diesem Verhalten an. Menthenon liefert die überraschendsten Resultate, da dasselbe reagiert wie Ketone mit der Gruppierung $-CH_2.CO.CH_2-$, während die Kondensationsbedingungen wie beim Menthon sind. *Btz.*

Iwan Kondakow und Eugen Lutschinin. Zur Frage der Isomerisation in der Mentholreihe [2]). — In einer früheren Mitteilung [3]) hat einer der Verfasser nachgewiesen, daß Menthomenthol beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid und -bromid bezw. Chlorwasserstoff- und Bromwasserstoffsäure dieselben Chlor- und Bromverbindungen liefert. Untersuchungen von Kirschfeldt haben mit den Jodverbindungen das gleiche Resultat gezeitigt. Erhitzt man Menthol mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure auf 200°, so erhält man *Paramenthan* (Hexahydrocymol). Siedep. 167 bis 169°. Läßt man jedoch obiges Gemisch 40 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, so resultiert *Menthyljodid.* Siedep. 124 bis 126° (18 mm). Spez. Gew. = 1,3836 (0°); = 1,3155 (16,5°). Es ist mit dem aus Terpinhydrat und Jodwasserstoffsäure erhaltenen Körper nicht ganz identisch, besser mit dem aus Menthen erhaltenen. Durch feuchtes Silberoxyd geht es in tertiäres Menthomenthol über, nach Ansicht der Verfasser infolge Isomerisation. Verfasser haben dieselbe Reaktion beim Carvomenthol untersucht und ihre Annahme bestätigt gefunden. *Carvomenthol* wurde dargestellt nach der Methode von Kondakow und Gorbunow [4]). Auf die Umwandlung von Dihydrocarvon in Carvenon mittels Ameisensäure werden gegen August Klages [5]) Prioritätsansprüche geltend gemacht. Der Isomerisationsverlauf des Dihydrocarvons in

[1]) Ber. 29, 1600; Ann. Chem. 305, 242; vergl. auch JB. f. 1896, S. 1531. — [2]) J. pr. Chem. [2] 60, 257—279. — [3]) Ber. 28, 1618; JB. f. 1895, S. 2017. — [4]) J. pr. Chem. [2] 56, 248. — [5]) Ber. 32, 1519; vergl. auch diesen JB., S. 1998.

Carvenon wird diskutiert. Verfasser halten folgenden Reaktionsverlauf für den wahrscheinlichsten bei Behandlung des Dihydrocarvons mit Bromwasserstoff:



Das Carvomenthol wurde aus dem Carvenon nach Wallach durch Reduktion dargestellt. Die Reinigung durch Oxydation nach Wallach verursacht große Verluste und lieferte bei der Reduktion ein Produkt von nicht wesentlich anderen Eigenschaften. Carvomenthol aus l-Caron zeigte $[\alpha]_D = -3^0\ 32'$, aus r-Carvon $[\alpha]_D = -19^0\ 3^1/_2'$. Das Tetrahydrocarvon aus ersterem siedete bei 220° (spez. Gew. $D_{4^0}^{19^0} = 0{,}9020$, $n_D = 1{,}45529$, $[\alpha]_D = -2^0\ 1^1/_2'$), aus letzterem ebenfalls bei 220° ($D_{4^0}^{20^0} = 0{,}8900$, $n_D = 1{,}46299$, $[\alpha]_D = 1^0\ 22'$). Aus den optisch aktiven Derivaten des Carvomenthols werden optisch aktive erhalten, aus den inaktiven optisch inaktive. *Derivate des Carvomenthols.* Der *Essigsäureester des Carvomenthols* wurde mittels Essigsäureanhydrid (bei 150°) erhalten. Siedep. 235 bis 238° (761 mm), 105 bis 107° (11 mm). Er stellt ein farbloses Öl dar. Spez. Gew. $D_{4^0}^{22^0} = 0{,}9280$, $n_D = 1{,}45079$. Molekularrefraktion berechnet auf $C_{10}H_{19}OCOCH_3 = 57{,}11$; gefunden $= 57{,}42$. $[\alpha]_D = +4^0\ 7'$. *Carvomenthylchlorid* wird erhalten durch Erhitzen mit Salzsäure auf 160°. Siedep. = 90 bis 95° (15 mm); 82 bis 85° (9 mm). Optisch inaktiv. Spez. Gew. $D_{4^0}^{21^0} = 0{,}9450$; $n_D = 1{,}46534$. Molekularrefraktion = 50,48 (berechnet 50,98). *Carvomenthylbromid* entsteht durch Erwärmen des Carvomenthols mit Bromwasserstoff auf dem Wasserbade. Siedep. = 95 bis 99° (10 mm). $D_{21^0}^{21^0} = 1{,}1870$, $n_D^{21^0} = 1{,}49060$. Molekularrefraktion = 53,39 (berechnet 53,91). *Carvomenthen* wird erhalten durch Erhitzen des Carvomenthylchlorids oder -bromids mit alkoholischer Kalilauge auf 170 bis 180°. Siedep. 172

bis 174,5°, ein geringer Teil siedet bei 174,5 bis 178°. Spez. Gew. $D_{4^0}^{15,5^0}$ = 0,8230, n_D = 1,45979. Molekularrefraktion = 45,68 (berechnet für $C_{10}H_{18}$ F = 45,64, $[\alpha]_D$ = — 2° 4′). Der Kohlenwasserstoff zeigt nur geringe Unterschiede gegen das Knoevenagelsche m-Menthomenthen. Carvomenthen (Siedep. 174,5 bis 178°) unterscheidet sich weder in physikalischer noch chemischer Hinsicht mit Ausnahme des Drehungsvermögens $[\alpha]_D$ = 1° 28′ von dem ersteren. *Chlorwasserstoffcarvomenthen*, durch Erwärmen mit Salzsäure auf 160° erhalten, siedet bei 90 bis 98° (18 mm), 89 bis 95° (16 mm). $D_{4^0}^{19^0}$ = 0,9390, $n_D^{19^0}$ = 1,464941, $[\alpha]_D$ = — 1° 22′. Molekularrefraktion = 50,95 (berechnet 50,96). Chlorwasserstoffcarvomenthen ist identisch mit Carvomenthylchlorid, abgesehen vom Drehungsvermögen. *Bromwasserstoffcarvomenthen* wird bereitet durch Erwärmen des inaktiven Carvomenthols mit Bromwasserstoffsäure auf 160 bis 170°. Siedep. 92 bis 98° (10 mm). $D_{4^0}^{20,5^0}$ = 1,1620, $n_D^{20,5^0}$ = 1,48822. Molekularrefraktion = 54,27 (berechnet 53,91). Es ist zum größten Teil identisch mit Carvomenthylbromid, enthält aber auch wohl sekundäres Bromid. Carvomenthon aus Bromwasserstoffcarvomenthen mittels Chinolin dargestellt siedet wieder bei 172 bis 175°. Mit feuchtem Silberoxyd liefert Carvomenthylchlorid und -bromid neben tertiärem Carvomenthol einen bei 101 bis 102° schmelzenden Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{22}O_3$. Die Untersuchungen haben die Bildung tertiärer Halogenverbindungen aus sekundären Alkoholen bestätigt und sollen bei anderen sekundären Alkoholen (Fenchylchlorid) fortgesetzt werden. *Btz.*

August Klages. Die Umwandlung von Dihydrocarvon in Carvenon durch Ameisensäureester[1]). — Verfasser erhebt gegenüber Herrn Kondakow Prioritätsansprüche in bezug auf die Umwandlung von Dihydrocarvon in Carvenon mittels Ameisensäureester. *Btz.*

André Brochet. Einwirkung von Formaldehyd auf Menthol und Borneol[2]). — *Menthol* vereinigt sich bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Salzsäure leicht mit Formaldehyd unter Bildung von *Dimentholformal*, $CH_2(C_{10}H_{19}O)_2$, vom Schmelzp. 56,5° und dem Siedep. 337°; in Wasser unlöslich, leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol, weniger in kaltem. *Borneol* liefert unter denselben Bedingungen *Diborneolformal*, $CH_2(C_{10}H_{17}O)_2$; Schmelzp. 166°, Siedep. 344 bis 345°; erinnert im Geruch an

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 60, 544. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 21, 370—371; Compt. rend. 128, 612—613.

Borneol und ist leicht löslich in Äther und Benzol. Mit Wasser und Alkalien zerfallen die Verbindungen nicht in ihre Komponenten. — Mit Linalool und Geraniol konnten keine analoge Verbindungen erhalten werden. *Btz.*

Adolf Baeyer. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe. 24. vorläufige Mitteilung[1]). — Als Ausnahme von der Regel, daß nur γ- und δ-Oxysäuren Lactone bilden können, haben Baeyer und Villiger[2]) früher die β-Lactonsäure der gem. Dimethyläpfelsäure erhalten. Auch die von Eugen Öhler[3]) vermutete Existenz eines ε-Lactons in der Terpenreihe hat sich, wie Otto Seufert in nachstehender Arbeit zeigt, als richtig erwiesen. Die von Öhler aus *Menthon* dargestellte 2,6-Dimethyloktan-3-olsäure existiert in zwei geometrisch isomeren Modifikationen, ebenso das daraus darstellbare ε-Lacton. Beide Modifikationen lassen sich durch Oxydation in die ursprüngliche Ketonsäure zurückverwandeln. Das rohe *ε-Lacton* der *2,6-Dimethyloktan-3-olsäure* entsteht bei wiederholter Destillation der Säure bei etwa 20 mm Druck bei 130°. Ein Teil der Oxysäure (10 Proz.) scheint hierbei immer unverändert überzugehen; er wird durch verdünnte Sodalösung entfernt. Das hierbei ungelöste Öl siedet unter 17 mm Druck bei 128 bis 130° und ist ein Gemenge der beiden Modifikationen des ε-Lactons. Sie erstarren in einer Kältemischung, und bei gewöhnlicher Temperatur bleibt das höher schmelzende Lacton (Schmelzp. 47°) in tafelförmigen Kristallen zurück; das andere schmilzt bei 8 bis 10°; beide sind gegen Permanganat beständig. Durch Kochen mit Natronlauge geht das höher schmelzende Lacton in das Salz der bei 65° schmelzenden Oxysäure über, während die aus dem anderen Lacton gewonnene Oxysäure ölig bleibt. Beide Oxysäuren liefern mit Bichromat und Schwefelsäure bei 60 bis 70° *dieselbe* Ketonsäure. Die Isomerie der beiden Oxysäuren scheint daher durch das Hinzukommen eines neuen asymmetrischen Kohlenstoffatoms bedingt zu sein:

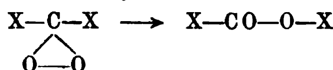
Ketosäure: $(CH_3)_2CHCOCH_2CH_2\overset{*}{C}H(CH_3)CH_2COOH$,

Oxysäure: $(CH_3)_2CH\overset{*}{C}HOH.CH_2CH_2\overset{*}{C}H(CH)_3CH_2COOH$. *Kühn.*

Adolf Baeyer und Victor Villiger. Einwirkung des Caroschen Reagens auf Ketone[4]). — Das Carosche Reagens (Kaliumpersulfat und konzentrierte Schwefelsäure) hat sich in seiner gelinden, dem Hydroxylamin ähnlichen Oxydationswirkung

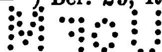
[1]) Ber. 32, 3619—3624. — [2]) Ber. 30, 1954; JB. f. 1897, S. 1277. — [3]) Ber. 29, 27; JB. f. 1896, S. 190. — [4]) Ber. 32, 3625—3633.

als sehr geschätztes Mittel für die Untersuchungen der Ketone in der Terpenreihe erwiesen. So werden Ketocyklohexan, Menthon und Tetrahydrocarvon durch Aufnahme eines Sauerstoffatoms glatt in die zugehörigen ε-Lactone übergeführt, ebenso geht Campher in Campholid über. Der Bildung der Lactonform geht höchstwahrscheinlich die Bildung der Superoxydform voraus, deren Umlagerung zum Lacton mit der Beckmannschen Umlagerung der Oxime vergleichbar ist:



Das Carosche Reagens kam in drei Formen zur Anwendung: 1. *Trockenes Reagens* (11 g konzentrierte Schwefelsäure, 10 g Kaliumpersulfat und 30 g Kaliumsulfat). 2. *Flüssiges Reagens* (Kaliumpersulfat, mit der dreifachen Menge Schwefelsäure, mit 1 Mol. Wasser verdünnt). 3. *Verdünntes Reagens* (11 g konzentrierte Schwefelsäure, 10 g Kaliumpersulfat werden, verrieben mit Eis, auf 50 ccm gebracht). *Menthon.* Das Einwirkungsprodukt von trockenem Reagens auf 15 g Menthon (die Reaktionstemperatur ist stets unter 20° zu halten) wird mit Wasser versetzt, ausgeäthert und mit Bicarbonat und Natronlauge ausgeschüttelt. Der unlösliche Teil (9 g) liefert durch Fraktionieren das von Seuffert[1]) beschriebene ε-Lacton der 2,6-Dimethyloktan-3-olsäure. *Tetrahydrocarvon.* Aus 20 g Tetrahydrocarvon wurden mit trockenem Reagens 15 g alkaliunlösliches Öl erhalten, aus welchem das noch unbekannte ε-Lacton der 5-Isopropylheptan-2-olsäure als Öl gewonnen wurde (Siedep. 155,5 bis 156° bei 21 mm). Die Oxysäure ist kristallisierbar und liefert, mit der Beckmannschen Mischung oxydiert, dieselbe Ketonsäure, welche Öhler[2]) durch direkte Oxydation des Tetrahydrocarvons erhalten hat. *Campher.* Die Oxydation des Camphers wurde mit flüssigem, durch absoluten Alkohol verdünntem Reagens und Benzin-Campherlösung ausgeführt. Das unreine Campholid wurde mit Eisessig-Bromwasserstoff in Bromcampholsäure (Tafeln aus Äther oder Essigester, schmelzen bei 177° unter Gasentwickelung) übergeführt und daraus durch alkoholisches Kali regeneriert. Es ist identisch mit dem von Haller[3]) durch Reduktion des Camphersäureanhydrids erhaltenen Campholid (Schmelzp. 210 bis 211°) und gibt oxydiert Camphersäure. In den Mutterlaugen wurde noch ein höheres Oxydationprodukt von

[1]) Siehe das vorangehende Referat. — [2]) Ber. 29, 27; JB. f. 1896, S. 190. — [3]) Ber. 29, Ref. 221; JB. f. 1896, S. 196.



Lactoneigenschaften $C_{10}H_{16}O_4$ (Tafeln aus Wasser vom Schmelzp. 189 bis 191°) gefunden. *Aceton* gibt mit trockenem Reagens eine Verbindung der Zusammensetzung des Superoxyds $C_3H_6O_2$, welche die Eigenschaften des Wolffensteinschen[1]) Superoxyds besitzt, aber einen höheren Schmelzpunkt zeigt, 132 bis 133° gegen 94 bis 95°. *Terpineol* liefert mit verdünntem Reagens das Trioxyhexahydrocymol Wallachs[2]). Das Reagens wirkt auf die doppelte Bindung im Terpineol daher nicht spezifisch, sondern wie verdünnte, kalte Permanganatlösung. *Kühn.*

Martin Onslow Forster. Einfluß der Substitution auf die spezifische Drehung in der Bornylaminreihe[3]). — Der Eintritt von Alkylen an die Stelle von Amidwasserstoff im Bornylamin bewirkt eine Erhöhung des Drehungsvermögens und zwar ist diese Erhöhung bei den *Mono*-Alkylderivaten beträchtlicher als bei den *di*-alkylierten Verbindungen. Von den ersteren zeigt das Methylderivat die größte Steigerung des spezifischen Drehungsvermögens; höhere Alkyle bewirken wieder allmähliche Abnahme. Die *molekulare* Drehung zeigt ein Maximum bei der n-Propylverbindung. Beim Übergang des dreiwertigen Amin-Stickstoffs in den fünfwertigen Ammonium-Stickstoff tritt eine Verminderung der Rechtsdrehung, meist sogar bis zu schwacher Linksdrehung ein. *Experimenteller Teil. Methylbornylamin*, $C_{10}H_{17}NH.CH_3$. Benzylidenbornylamin (aus Bornylamin und Benzaldehyd dargestellt) wird mit Jodmethyl erhitzt; das hierbei entstehende unbeständige Produkt zerfällt beim Lösen in feuchtem Essigester in Benzaldehyd und Methylbornylaminjodhydrat, welches auskristallisiert. Die Base ist ein nach Piperidin riechendes Öl vom Siedep. 205° bei 759 mm. Das spezifische Drehungsvermögen beträgt + 96,8° bei 21°; in Benzol bei 19° + 95,9°; in Alkohol bei 23° + 81,0°; die Dichte beträgt 0,9075 bei 21°. Das Chlorhydrat bildet prismatische Nadeln, ist in Wasser ziemlich schwer löslich und ist bei 250° noch nicht geschmolzen. Das Jodhydrat schmilzt bei 251°. Das Chloroplatinat, rötliche, seideglänzende Nadeln, schmilzt bei 254° unter Zersetzung. Die Benzoylverbindung, große, monosymmetrische Pyramiden, schmilzt bei 127°. *Äthylbornylamin*, $C_{10}H_{17}NHC_2H_5$. Eine Lösung von 120 g salzsaurem Bornylamin in 750 ccm Alkohol wird mit 75 g Natron und nach und nach mit 75 g Bromäthyl versetzt und acht Stunden gekocht. Die freie Base siedet bei 215 bis 216° unter 758 mm Druck, hat ein spez.

[1]) Ber. 28, 2265; JB. f. 1895, S. 1266. — [2]) Ann. Chem. 275, 150; JB. f. 1893, S. 1542. — [3]) Chem. Soc. J. 75, 934—954; vergl. JB. f. 1898, S. 2054.

Gew. von 0,8947 bei 21° und ein Drehungsvermögen von + 93° bei 21°. In Benzol beträgt das Drehungsvermögen + 90,3° und in Alkohol + 75,4° bei 15°. Das Chlorhydrat kristallisiert aus Wasser in weißen Blättchen, das Jodhydrat in durchsichtigen Platten. Das Nitrit, weiße Nadeln aus Essigester, zersetzt sich bei 194°; das Chloroplatinat, rote Prismen aus Alkohol, bei 238°. Das Nitrosamin und die Acetylverbindung bilden gelbliche Öle; letztere siedet bei 285 bis 290°. Die Benzoylverbindung, durchsichtige Prismen, schmilzt bei 93 bis 94°. *Propylbornylamin*, $C_{10}H_{17}NHC_3H_7$. Je 60 g Bornylaminchlorhydrat und Propyljodid werden mit der berechneten Menge Ätznatron in 400 ccm Alkohol erhitzt. Die aus dem Nitrosamin dargestellte reine Base siedet bei 234° unter 769 mm Druck, hat ein spez. Gew. von 0,8919 und eine spezifische Drehung von + 89,0° bei 18°. Die Drehung in Benzol bei 15° beträgt + 87,1° und in Alkohol bei 16° + 72,0°. Das Chlorhydrat bildet weiße Schuppen und das Jodhydrat hellgelbe Prismen. Das Chloroplatinat, rote Prismen aus salzsäurehaltigem Alkohol, zersetzt sich bei 231°. Die Benzoylverbindung, weiße Nadeln aus verdünntem Alkohol, schmilzt bei 85 bis 86°. *Isopropylbornylamin* siedet bei 223° unter 769 mm Druck, hat eine Dichte von 0,8861 und ein spezifisches Drehungsvermögen von + 84,0° bei 14°. Letzteres beträgt bei 16° in Benzol + 81,1° und in Alkohol + 63,3°. Das Chloroplatinat zersetzt sich bei 240°. *n-Butylbornylamin.* 40 g salzsaures Bornylamin werden in 300 ccm Alkohol mit der berechneten Menge Butyljodid und Ätznatron einige Stunden erhitzt und die Base über das Nitrosamin isoliert. Sie siedet unter 760 mm Druck bei 249 bis 251°; ihre Dichte beträgt 0,8902 und ihre spezifische Drehung + 81,7° bei 15°. Das Drehungsvermögen in Benzol beträgt + 80,3° und in Alkohol + 64,8° bei 16°. Das Chloroplatinat, rote Blättchen aus Alkohol, zersetzt sich bei 227° und das Nitrit, seidenartige Nadeln aus Essigester, erweicht bei 195°. *Benzylbornylamin*, $C_{10}H_{17}NH.CH_2C_6H_5$. Je 50 g Bornylamin und Benzylchlorid werden mit der berechneten Menge Ätznatron mit 300 ccm Alkohol zwölf Stunden erhitzt. Die Base, ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl, siedet bei 313 bis 315° unter 740 mm Druck; ihre Dichte beträgt 0,9818 und ihre spezifische Drehung + 82,2° bei 17°. In Benzol bei 14° beträgt letztere + 84,1° und in Alkohol bei 20° + 75,7°. Das salzsaure Salz schmilzt über 250° und das Platinat zersetzt sich bei 242°. *o-Nitrobenzylbornylamin*, $C_{10}H_{17}NHCH_2C_6H_4NO_2$. 40 g salzsaures Bornylamin werden mit 46 g o-Nitrobenzylchlorid und der berechneten Menge Ätznatron in 300 ccm Alkohol acht Stunden erhitzt.

Die Base, hellgelbe Prismen, bräunt sich am Licht und schmilzt bei 39 bis 40°. Das Drehungsvermögen in Benzol bei 15° beträgt + 74,0° und in Alkohol bei 22° + 61,2°. Das Platinat, hellrote Nadeln aus salzsäurehaltigem Alkohol, zersetzt sich bei 235°. *p-Nitrobenzylbornylamin*, analog dargestellt, bildet schwefelgelbe Prismen und schmilzt bei 60 bis 61°. Die spezifische Drehung in Benzol bei 15° beträgt + 77,9° und in Alkohol bei 22° + 66,6°. Das Chlorhydrat, farblose Blättchen, schmilzt über 250° und das aus salzsäurehaltigem Alkohol in roten, durchsichtigen Prismen kristallisierende Platinat zersetzt sich bei 234°. *Dimethylbornylamin*, $C_{10}H_{17}N(CH_3)_2$, entsteht neben Methylbornylamin wie folgt: 80 g salzsaures Bornylamin, in 500 ccm Alkohol gelöst, werden mit 45 g Natron in wenig Wasser und 30 g Jodmethyl versetzt. Nach zwölf Stunden wird erhitzt und von Zeit zu Zeit Jodmethyl (noch 50 g) zugesetzt. Die Trennung der Methylierungsprodukte geschieht mit Natriumnitrit in bekannter Weise. Die Base, ein farbloses Öl, siedet unter 763 mm Druck bei 210 bis 212°. Die Dichte beträgt 0,9123 und das spezifische Drehungsvermögen + 67,5° bei 16°. Letzteres beträgt in Benzol bei 10° + 59,6° und in Alkohol bei 23° + 48,7°. Das salzsaure Salz, weiße Nadeln aus Alkohol, schmilzt über 300°, das Chloroplatinat, rote bis orangefarbige Nadeln, zersetzt sich bei 230 bis 231°. Das Jodmethylat, durchsichtige, rechtwinklige Platten aus Wasser, schmilzt über 250°, seine Drehung in Alkohol ($p = 2{,}9$) beträgt — 3,9°. Das Chlormethylat, zerfließliche Blättchen, dreht in wässeriger Lösung ($p = 4{,}1$) bis — 4,4°. Das Chloroplatinat, glänzende Nadeln aus Alkohol, schmilzt bei 242° unter Zersetzung. *Diäthylbornylamin*, $C_{10}H_{17}N(C_2H_5)_2$. 50 g salzsaures Bornylamin werden in 300 ccm Alkohol mit 30 g Kalihydrat und 90 g Jodäthyl einige Stunden gekocht und die Basen in üblicher Weise mit Natriumnitrit getrennt. Die Base bildet ein farbloses Öl und siedet unter 750 mm bei 232 bis 234°. Das spezifische Drehungsvermögen beträgt in Alkohol bei 22° + 50,5° und in Benzol bei 15° + 62,6°. Das Platindoppelsalz, rote Prismen aus Alkohol, schmilzt bei 203°. *Dimethyläthylbornylammoniumjodid*, $C_{10}H_{17}N(CH_3)_2C_2H_5J$, kristallisiert aus Wasser in weißen Nadeln, welche bei 270° unter Zersetzung schmelzen. Das Drehungsvermögen in Alkohol ($p = 2{,}0$) beträgt — 3,3° bei 18°. *Dimethylpropylbornylammoniumjodid* bildet glänzende Blättchen und schmilzt bei 204 bis 205°. Das Drehungsvermögen in Alkohol beträgt — 4,1°. *Dimethylbutylbornylammoniumjodid* kristallisiert aus Wasser in langen, seidenartigen Nadeln und schmilzt bei 178°. Die Drehung in Alkohol ($p = 2{,}0$) be-

trägt — 3,1°. *Methylbornylhydrazin*, $C_{10}H_{17}NCH_3-NH_2$, aus der Nitrosoverbindung mit Zinkstaub und Eisessig erhalten, ist ein farbloses Öl von Camphergeruch und siedet bei 190 bis 195°. *Kühn.*

Martin Onslow Forster. Einfluß ungesättigter Bindungen auf die optische Aktivität gewisser Bornylaminderivate [1]). — Verfasser untersucht das Drehungsvermögen von Bornylaminderivaten, erhalten durch Condensation mit aromatischen Aldehyden und vergleicht dasselbe mit der optischen Aktivität der Benzylaminderivate. Es zeigt sich, daß die Benzylidenderivate ein schwächeres Drehungsvermögen besitzen wie die entsprechenden Benzylderivate. Untersucht wurden *Benzylidenbornylamin*, *Orthonitrobenzylidenbornylamin*, *Paranitrobenzylidenbornylamin*, *Orthooxybenzylidenbornylamin*, *Paraoxybenzylidenbornylamin*. *Btz.*

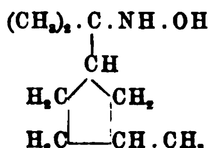
Ferd. Tiemann. Über das Vorkommen von Isopulegol im käuflichen Citronellal [2]). — Entfernt man aus käuflichem Citronellal das darin enthaltene Citronellal durch Natriumsulfit unter Einleiten von Kohlensäure, so hinterbleibt ein etwa 6 Proz. betragender Rückstand, der nach dem Geruch, dem Siedep. von 52 bis 59° (13,5 mm) und dem Brechungsindex $n_D = 1,4677$ als im wesentlichen aus *Isopulegol* bestehend angesehen werden kann. Eine genauere Identifizierung war durch Überführen dieses Körpers in Isopulegon und Darstellung eines Semicarbazons möglich. *Btz.*

Wilhelm Krauth in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung eines cyklischen Aldehyds der Terpenreihe. [D. R.-P. Nr. 103 658] [3]). — Das von Semmler dargestellte Cyklo-Linaloolen [4]) wird durch verdünnte Permanganatlösung zu dem Glycol $C_8H_{16}:C(OH).CH_2OH$ oxydiert. Durch verdünnte Säuren, Chlorzink oder andere Wasser abspaltende Kondensationsmittel wird, wie bei anderen Glycolen der allgemeinen Formel: $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R}{>}COH.CH_2OH$, unter gleichzeitiger Umlagerung der *zugehörige Aldehyd* erhalten. Derselbe soll in der Parfümerie Verwendung finden. Nach einem weiteren Patent desselben „Verfahren zur Darstellung eines cyklischen primären Alkohols der Terpenreihe, D. R.-P. Nr. 103979 [5])“, wird durch Reduktion des oben erwähnten *cyklischen Terpenaldehyds* ein *cyklischer primärer Alkohol der Terpenreihe* erhalten. Derselbe riecht angenehm nach Rosen und soll ebenfalls in der Parfümerie Verwendung finden. *Sd.*

---

[1]) Chem. Soc. Proc. 15, 202—203; Chem. Soc. J. 75, 1149—1155. — [2]) Ber. 32, 825—826. — [3]) Patentbl. 20, 519. — [4]) Ber. 27, 2520; JB. f. 1894, S. 753. — [5]) Patentbl. 20, 589.

C. Harries und J. Matfus. Zur Konstitution des Campherphorons[1]). — Bereits Kerp[2]) fand, daß der bei Einwirkung von Hydroxylamin auf Campherphoron entstehende Körper nicht ein Oxim, sondern ein Hydroxylaminderivat sei. Die Verfasser bestätigen diese Ansicht dadurch, daß sie die Reduktionswirkung des bei 119 bis 120° schmelzenden Körpers auf Fehlingsche Lösung und die beim Kochen der Lösung mit gelbem Quecksilberoxyd eintretende charakteristische Blaufärbung demonstrieren. Dem Körper muß daher die Formel

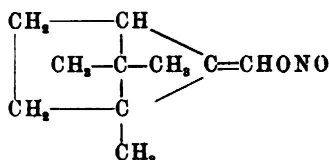


zukommen. Mit dieser Auffassung steht in Übereinstimmung, daß der Körper durch Oxydation nach der Methode von Piloty und Ruff leicht in *7-Nitrosodihydrocampherphoron* umgewandelt werden kann. Dieser Nitrosokörper sintert bei 73° und schmilzt bei 80 bis 82° zu einer blauen Flüssigkeit. Durch die somit aufgeklärte Reaktion von Hydroxylamin mit Campherphoron ergibt sich mit Sicherheit, daß in diesem Körper die Doppelbindung zum Carbonyl in der α,β-Stellung und nicht in der β,γ-Stellung stehen muß. *Btz.*

W. Jagelki. Über Camphenilon[3]). — Bei der Oxydation von Camphen mit verdünnter Salpetersäure erhält man außer Carvoxylapocamphersäure folgende mit Wasserdampf flüchtige Verbindungen: 1. *Eine ungesättigte Säure*, $C_{10}H_{14}O_2$, Schmelzp. 147°, Siedep. 145° (12 mm), vielleicht identisch mit Dehydrocamphenylsäure. 2. *Camphenilon*, $C_9H_{14}O$, identisch mit dem von Wagner aus Camphenylsäure dargestellten Keton, Schmelzp. 36°, Siedep. 81° (15 mm). 3. *Camphenilnitrit*, $C_{10}H_{15}ONO$, Schmelzp. 66°, Siedep. 147° (14 mm). Durch Reduktion liefert dieser Körper den bereits von Bredt und Jagelki[4]) erhaltenen *Camphenilanaldehyd*, $C_{10}H_{16}O$, Siedep. 90° (10 mm). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wird das Camphenilon regeneriert, ebenso beim Erhitzen mit alkoholischem Kali. Die Entstehung des Camphenilnitrits wird durch die Annahme eines intermediär gebildeten Camphennitrosits erklärt und die Reaktionen dieses Körpers unter Zugrundelegung folgender Formel interpretiert:

---

[1]) Ber. 32, 1343—1345. — [2]) Ann. Chem. 290, 144; JB. f. 1896, S. 197. — [3]) Ber. 32, 1498—1513. — [4]) Vergl. diesen JB., S. 2009.

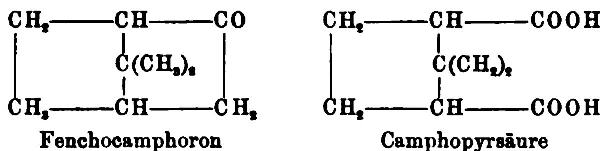


Einwirkung von salpetriger Säure auf Camphen. Bei langer Einwirkung von salpetriger Säure auf Camphen in Ligroinlösung scheidet sich *Camphennitronitrosit*, $C_{10}H_{16}N_3O_5$, in einer Ausbeute von 6 Proz. ab. Der Körper ist in Nitrobenzol mit blauer Farbe löslich und schmilzt bei 149°. Aus der Mutterlauge gewinnt man das *Camphennitrosit* durch Ausschütteln mit Kalilauge in Gestalt des *Kaliumsalzes*, $C_{10}H_{15}KN_2O_3$. Das *Camphenbenzoylnitrosit* konnte nicht fest erhalten werden. Nach der Abscheidung des genannten Kaliumsalzes kann man noch Camphenilnitrit und aus diesem Camphenilon gewinnen. Von stickstofffreien Derivaten des Camphenilons werden beschrieben: 1. *Camphenilol*, $C_8H_{14}CHOH$, Schmelzp. 84°, Siedep. 88,5 bis 89° (11 mm). 2. *Camphenilonpinakon*, $C_8H_{14}COH.COHC_8H_{14}$, Schmelzp. 134°, Siedep. 200 bis 202° (11 mm). 3. *Camphenilylchlorid*, $C_8H_{14}CHCl$, Schmelzp. 50°, Siedep. 73° (11 mm). 4. *Camphenilen*, C_9H_{12}, durch Abspaltung von Salzsäure aus dem soeben erwähnten Chlorid, Siedep. 142°. Folgende stickstoffhaltige Derivate werden beschrieben. 1. *Camphenilonsemicarbazon*, $C_8H_{14}C{=}NNHCONH_2$, Schmelzp. 220 bis 222°. 2. *Camphenilonoxim*, Schmelzp. 105 bis 106°, dessen *Hydrochlorid-*, *Hydrobromid-* und *Platinchloridverbindungen* (Schmelzp. 106°) dargestellt sind. — Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Camphenilonoxim erhält man unter lebhafter Salzsäureentwickelung ein bei 95 bis 100° (15 mm) siedendes Nitril, das *Camphoceensäurenitril*, $C_9H_{13}N$, dessen Bezeichnung von der durch Bredt für den Trimethylpentamethylenring des Camphers vorgeschlagenen Benennung Camphocean abgeleitet ist. *Isocamphenilonoxim* entsteht bei der geschilderten Reaktion als Nebenprodukt in Form tafelförmiger, bei 165° schmelzender Kristalle. Ein *Platindoppelsalz* wird beschrieben. Das durch Verseifung erhaltene *Camphoceensäureamid*, $C_9H_{15}NO$, kristallisiert aus Alkohol in grauweißen, glänzenden Blättchen und schmilzt bei 155°. Bei weiterer Verseifung erhält man *Camphoceensäure*, $C_9H_{14}O$ [Schmelzp. 54°, Siedep. 145° (14 mm)], von dem einige Salze dargestellt sind. — Bei vorsichtiger Oxydation von camphoceensaurem Natrium mit 1 proz. Permanganat erhält man die *Dihydroxycamphoceansäure*, $C_9H_{16}O_4$, vom Schmelzp. 163°. Durch Wasserabspaltung bei 184°

(15 mm) entsteht aus dieser die *Camphoceensäure*, $C_9H_{14}O_3$, eine Ketosäure vom Schmelzp. 173°. Das entsprechende *Oxim* schmilzt bei 150 bis 156°. Als Nebenprodukt bei dieser Wasserabspaltung resultiert ein *Oxycamphoceanlacton*, $C_9H_{14}O_3$, das bei 58° schmilzt und bei 165° (13,5 mm) siedet. Durch Oxydation von Camphoceensäure mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure konnten keine faßbaren Produkte erhalten werden, dagegen lieferte die Oxydation der Camphoceandihydroxysäure mit verdünnter Salpetersäure Dimethyltricarballylsäure, welche durch ihr Kupfersalz und ihr Silbersalz identifiziert wurde. Die anschließenden Folgerungen über den Mechanismus dieser Reaktionen und ihre Beziehungen zum Campher werden an der Hand zahlreicher Konstitutionsformeln erläutert. *Btz.*

E. E. Blaise und G. Blanc. Über Camphenilone[1]). — Das von Jagelki beschriebene *Camphenilon*, $C_9H_{14}O$, wurde nach dessen Angaben dargestellt und über das Semicarbazon gereinigt. Schmelzp. 37°. Das *Oxim* schmilzt bei 109 bis 110°. Die Spaltung desselben führt zum *Camphoceensäurenitril*, Siedep. 220 bis 230° und einem *Isoxim*, Schmelzp. 165°. Durch Reduktion des Nitrils in alkalischer Lösung entsteht eine *Base*, die, über das Chlorhydrat gereinigt, bei 204 bis 205° siedet. Das Chlorhydrat zersetzt sich bei 225°; das *Urethan*, $C_9H_{15}NHCO.NH_2$, ist wenig löslich in kaltem Benzol, leicht in heißem und schmilzt bei 118°; das *Oxamid*, wenig löslich in absolutem Alkohol, schmilzt bei 148°. Außerdem wurde bei der Reduktion eine *Base* vom Siedep. 195° gefunden, deren *Chlorhydrat* bei 175 bis 176°, deren *Oxamid* bei 106 bis 107°, deren *Pikrat* bei 178° schmilzt. Beide Basen sind verschieden von Dihydroamidocampholen und α- und β-Aminocampholen. Weitere Veröffentlichungen sollen erscheinen. *Btz.*

O. Wallach. Über Verbindungen der Fenchonreihe[2]). — Aus der bekannten Konstitution der Camphopyrsäure, welche sich bei der Oxydation des *D-d-Fenchocamphorons* mit Salpetersäure bildet, ergibt sich die Konstitution für das letztere wie folgt:



Fenchocamphoron Camphopyrsäure

[1]) Compt. rend. 129, 886—889. — [2]) Nachr. k. Ges. Wiss. Göttingen 1899, Heft 2; Ref. Chem. Centr. 70, II, 1052—1053.

D-d-Fenchocamphoronoxim liefert beim Erwärmen mit Schwefelsäure das *Nitril*, $C_9H_{13}N$, vom Siedep. 212 bis 215°. Dieses gibt beim Verseifen die entsprechende *Säure* $C_8H_{13}COOH$ und beim Reduzieren die *Base* $C_9H_{15}NH_2$, deren *Carbamid*, $NH_2.CO.NHC_9H_{15}$, bei 131 bis 132° schmilzt. Bei der Destillation von fenchocarbonsaurem Blei entsteht eine gelbe *Verbindung* $C_{11}H_{16}O_2$ (Schmelzp. 96°), welche als *o-Diketon* oder *o-Oxyketon* ein wasserlösliches *Dioxim*, $C_{11}H_{16}(NOH)_2$, vom Schmelzp. 198 bis 199° gibt. Das dem Fenchon entsprechende *Pinakon*, $C_{20}H_{34}O_2$, vom Schmelzp. 122° entsteht bei der Darstellung der Fenchocarbonsäure. Die in zwei Modifikationen existierende *Fencholensäure* liefert das bekannte *Amid* vom Schmelzp. 113 bis 114° und das der zweiten Modifikation (Schmelzp. 70°) entsprechende *Amid* vom Schmelzp. 85 bis 86°. — Die Versuche wurden gemeinsam mit Edgard Neumann und W. v. Westphalen ausgeführt. *Gthr.*

O. Wallach. Über die Oxydation des Pinens [1]). — Bei der Oxydation des Pinens zu α-Pinonsäure nach v. Baeyers Vorschrift [2]) entsteht nach den vom Verfasser gemeinschaftlich mit A. Schäfer ausgeführten Untersuchungen in kleiner Menge ein mit *Nopinon*, $C_9H_{14}O$, identisches Keton vom Siedep. 209 bis 211°, welches durch sein *Semicarbazon* vom Schmelzp. 188° und seine *Benzylidenverbindung*, $C_9H_{12}O:CH.C_6H_5$, vom Schmelzp. 106 bis 107° identifiziert wurde. Nopinon enthält dem Carbonyl benachbart eine CH_2-Gruppe, wie die Entstehung der Benzylidenverbindung beweist und entsteht aus der bei der Oxydation des Pinens in geringer Menge sich bildenden Nopinsäure. *Gthr.*

R. W. Allen. Der Maximaldampfdruck des Camphers [3]). — Verfasser hat den Dampfdruck des Camphers bei 0 bis 80° bestimmt. Seine Beobachtungen differieren nicht unbeträchtlich mit den Beobachtungen von Ramsay und Young. *Btz.*

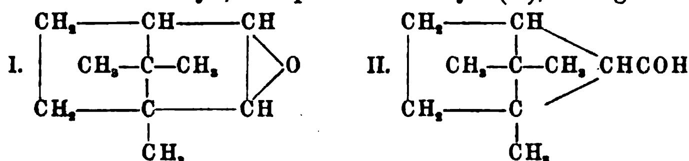
A. Debierne. Über Racemisation des Camphers [4]). — Von Jungfleisch ist inaktiver Campher durch Erhitzen auf 300° dargestellt. Verfasser gibt folgende Methode an. 200 g Campher werden in 250 g Toluol gelöst, dazu allmählich 300 g trockenes Aluminiumchlorid gefügt und das Gemisch auf 80 bis 85° erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird mit Wasserdampf abgeblasen und das Destillat nach dem Trocknen rektifiziert. Man erhält so 120 g *inaktiven Campher*, Schmelzp. 178°, der sich bei

---

[1]) Nachr. k. Ges. Wiss. Göttingen 1899, Heft 2; Ref. Chem. Centr. 70, II, 1052. — [2]) Ber. 29, 22; JB. f. 1896, S. 1548. — [3]) Chem. News 79, 262. — [4]) Compt. rend. 128, 1110—1113.

allen mit ihm angestellten Reaktionen wie natürlicher Campher verhält. *Btz.*

J. Bredt. Untersuchungen über die Konstitution des Camphers und seiner Derivate. Sechste Abhandlung. Über Camphenilanaldehyd und Camphenilansäure von J. Bredt und W. Jagelki[1]). — Bei Einwirkung von Chromylchlorid auf Camphen entsteht durch Anlagerung des Chromylchlorids an die Äthylenbindung die Doppelverbindung $C_{10}H_{16}.2\,CrO_2Cl_2$, die durch Wasser in einen Aldehyd $C_{10}H_{16}O$, Chromsäure, Chromoxyd und Salzsäure zerfällt, nicht, wie Etard[2]) angibt, in einen Aldehyd $C_{10}H_{14}O$. Bei dieser Reaktion bildet sich wohl zuerst ein Oxycampher (I), der sich in den isomeren Aldehyd, Camphelinanaldehyd (II), umlagert:



Eine von J. E. Marsh[3]) angegebene Konstitution des Camphers, nach dem dieselbe eine gesättigte Verbindung ist, wird für unrichtig erklärt. 1. *Doppelverbindung von Camphen mit Chromylchlorid.* Zu 40,8 g Camphen in 400 ccm Schwefelkohlenstoff wurden langsam 95 g Chromylchlorid in 950 ccm Schwefelkohlenstoff gefügt. Der braune, körnige Niederschlag wurde schnell abgesaugt und mit einem warmen Luftstrom getrocknet. Die Doppelverbindung stellt ein braunes, äußerst hygroskopisches Pulver dar, ist in Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff unlöslich, in Äther etwas löslich und zersetzt sich beim Erwärmen. Wird die Doppelverbindung allmählich in Eiswasser eingetragen, so zersetzt sie sich unter Bildung von 2. *Camphenilanaldehyd*, der, über die Bisulfitverbindung gereinigt, bei 96° (14 mm) siedet. Er bildet eine weiße, angenehm riechende Kristallmasse, in Wasser unlöslich, leicht in organischen Lösungsmitteln, Schmelzp. 70°. 3. *Camphenilansäure*, $C_{10}H_{16}O_2$, die sich beim Zersetzen der Doppelverbindung durch die oxydierende Wirkung der Chromsäure bildet, siedet bei 147° (14 mm), schmilzt bei 65°. Kalk- und Silbersalz werden dargestellt und zur Analyse gebracht. *Camphenilansäurechlorid*, $C_{10}H_{15}OCl$, stellt eine wasserklare, ölige Flüssigkeit vom Siedep. 105 bis 106° (14 mm) dar, ist mit Wasser leicht zersetzlich. *Camphenilansäuremethylester*, $C_{10}H_{15}O_2CH_3$, aus dem Chlorid und Methylalkohol dargestellt, siedet bei 122°

[1]) Ann. Chem. 310, 112—134. — [2]) Compt. rend. 116, 434; JB. f. 1893, S. 1555. — [3]) Vergl. diesen JB., S. 2011.

(18 mm), 99 bis 100° (12 mm) und bildet eine angenehm riechende Flüssigkeit. *Bromcamphenilansäurechlorid*, $C_{10}H_{14}BrOCl$, entsteht beim Erhitzen von Camphenilansäurechlorid mit Brom auf dem Wasserbade in Bomben; es siedet bei 165° (14 mm), ist kristallinisch und zersetzt sich an der Luft. *Bromcamphenilansäure*, $C_{10}H_{15}BrO_2$, ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und warmem Ligroin, schmilzt bei 145°. 4. *Isocamphenilansäure*, $C_{10}H_{16}O_2$. Salpetersäure und Wasser oxydiert die Camphenilansäure nicht, sondern führt dieselbe in eine isomere Säure über, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser und Alkohol bei 118° schmilzt. Sie ist in kaltem Wasser schwer, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und heißem Ligroin löslich. Die gleiche Säure wird durch Oxydation des Camphenilanaldehyds mit Permanganat erhalten, während durch Oxydation des Aldehyds an der Luft die Camphenilansäure entsteht. Bei längerer Einwirkung der bei der Zersetzung der Doppelverbindung entstehenden Chromsäurelösung auf den Aldehyd konnte die Bildung beider Säuren nachgewiesen werden. Das Kalksalz der Isocamphenilansäure kristallisiert mit 2 Mol. Wasser. 5. *Oxycamphenilansäure*, $C_{10}H_{16}O_3$, wird durch Einwirkung von Natriumcarbonat auf Bromcamphenilansäure dargestellt, schmilzt bei 170 bis 172° und ist in heißem Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich. Das Natriumsalz ist in Wasser ziemlich schwer löslich, das Silbersalz stellt ein kristallinisches, in Wasser schwer lösliches Pulver dar. Die Säure ist identisch mit der von Wagner[1]) durch Oxydation des Camphens mit Permanganat erhaltenen Camphenylsäure. *Btz.*

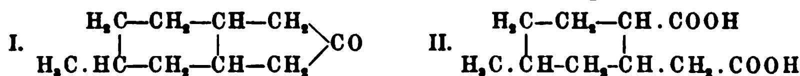
L. Bouveault. Über die Konstitutionsformel des Camphers[2]). — Verfasser bespricht die von ihm selbst und anderen Forschern aufgestellten Konstitutionsformeln des Camphers und der Camphersäure unter besonderer Berücksichtigung der letzten Arbeiten von Perkin jun.[3]). Versuche, auf synthetischem Wege zur Camphersäure zu gelangen durch Abspaltung von Wasser aus Isolauronolsäureester, blieben erfolglos, ebenso wie nach anderer Richtung hin angestellte Versuche. *Btz.*

J. E. Marsh. Über die Konstitution des Camphers[4]). — Verfasser diskutiert eingehend die früher von ihm und Gardner[5]) aufgestellte Campherformel I und gelangt für die Camphersäure

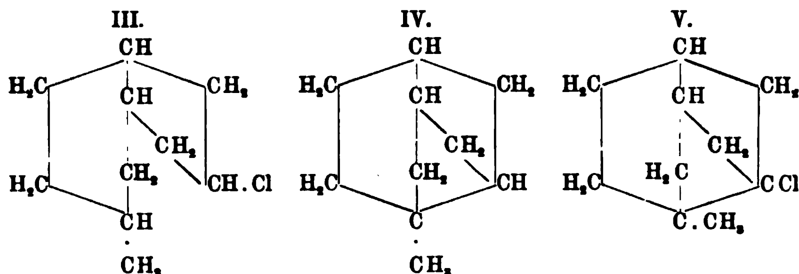
---

[1]) JB. f. 1897, S. 2251. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 21, 1013—1019; vergl. JB. f. 1897, S. 2056. — [3]) JB. f. 1898, S. 2056. — [4]) Transactions of the Oxford Univ. Junior Scientif. Club. Februar; Ref. Chem. Centr. 70, I, 791—792. — [5]) Chem. Soc. J. 69, 88; JB. f. 1896, S. 229.

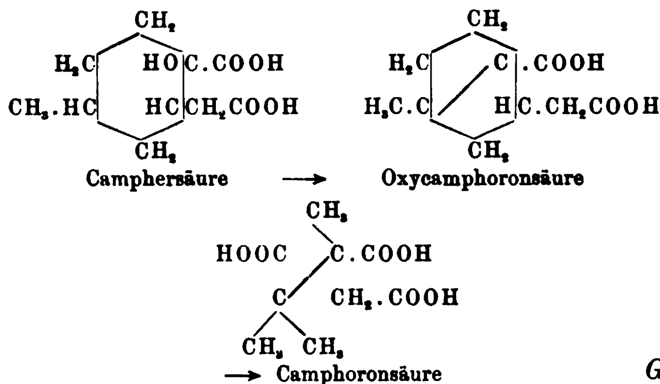
zu Formel II, die, obgleich sie drei asymmetrische Kohlenstoffatome aufweist, mit keiner Tatsache im Widerspruch steht.



Die Formeln III und IV (die Kohlenstoffatome sind auf einer Kugelfläche lagernd gedacht) veranschaulichen die Entstehung des Camphens aus Bornylchlorid. Für die Bildung von Carvacrol und Cymol wird ein Camphenderivat von der Formel V als Zwischenglied angenommen.



Aus diesem entsteht Chlorcymol durch Sprengung der Brückenbindungen und Aufrichten des Isopropyls. Camphoronsäure entsteht aus dem Campher oder der Camphersäure über die Oxycamphoronsäure als Zwischenprodukt durch Abspaltung von H und OH und Verkettung der C-Atome in folgender Weise:



Gthr.

A. Zaharia. Über die Löslichkeit des Camphers in Salzsäure [1]). — Reiner *Campher* löst sich leicht in Salzsäure zu-

[1]) Buletinul soc. d. sciinte d. Bucuresci 8, 53—61; Ref. Chem. Centr. 70, II, 308; vergl. JB. f. 1898, S. 2055.

nehmend mit deren Stärke und Erniedrigung der Temperatur mit orangegelber, unreiner Campher mit rötlich gelber bis roter Farbe. Wenig Salpetersäure, Einleiten von Chlor, der elektrische Strom an der Anode scheiden Öle ab, die mit Wasser oder bei der Destillation Campher liefern. Bei 0° mit Campher gesättigte Salzsäure mit 35,74 Proz. HCl hat das spez. Gew. 1,1405. In Wasser löst sich Campher ziemlich leicht. *Gthr.*

William Jackson Pope. Die Anwendung stark optisch aktiver Säuren zur Spaltung schwach basischer Substanzen. Spaltung des racemischen Campheroxims [1]). — Löst man *Campheroxim* und d-Camphersulfosäure in siedendem Aceton, so gelingt es, durch fraktionierte Kristallisation d-Campheroxim-d-Camphersulfosäure und l-Campheroxim-d-Camphersulfosäure zu isolieren. Kristallmessungen werden angegeben. Ersteres hat $[\alpha]_D = +4{,}3^0$ und $[M]_D = +17{,}9^0$, letzteres $[\alpha]_D = +41{,}7^0$. Durch Zersetzung mit Wasser sind d- und l-Campheroxim frei zu erhalten. *Btz.*

Martin Onslow Forster. Campheroxim. Teil III: Verhalten des Campheroxims gegen Kaliumhypobromit [2]). — In der Absicht, Bromcampheroximderivate darzustellen, untersucht Verfasser das Verhalten des Campheroxims gegen Alkalihypobromit. Läßt man eine Lösung von Kaliumhypobromit auf Campheroxim in der Kälte einwirken, so entsteht eine *Verbindung*, $C_{10}H_{16}BrNO_2$, Kristalle aus Alkohol, Schmelzp. 220°. Sie gibt die Liebermannsche Nitrosoreaktion. Durch Reduktion mit Zinkstaub wird das Oxim regeneriert. Durch Lösen der Bromnitrosoverbindung in konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine *Verbindung* $C_{10}H_{14}BrNO$, durchsichtige Prismen aus Alkohol; sie sintert bei 210°, gibt die Nitrosoreaktion nicht und ist optisch inaktiv. Durch Behandeln mit konzentrierter Salzsäure wird die Verbindung in ein *Isomeres* umgelagert, große Tafeln aus Alkohol, Schmelzp. 240°; sie ist optisch inaktiv und liefert eine *Benzoylverbindung* vom Schmelzp. 174 bis 176° (aus Alkohol). Erhitzt man eine der beiden isomeren Verbindungen mit Sodalösung, so entsteht ein *Nitril*, $C_9H_{13}N$, das Permanganat entfärbt und Brom addiert. Als Nebenprodukt entsteht ein *Amid*, $C_9H_{15}ON$, Schmelzp. 90°, löslich in Alkohol und heißem Wasser. Beim Behandeln mit Salzsäure liefert es *Isolauronamid* und *Isolauronsäure*. Wahrscheinlich liegt das unbekannte Amid der campholytischen Säure vor. *Btz.*

---

[1]) Chem. Soc. Proc. 15, 199—200; Chem. Soc. J. 75, 1105—1109. —
[2]) Chem. Soc. Proc. 15, 193—194; Chem. Soc. J. 75, 1141—1149.

G. B. Frankforter und A. D. Mayo. Einige Derivate des Campheroxims[1]). — Campheroxim spaltet unter dem Einfluß der Chloride organischer Säuren Wasser ab unter Bildung des Nitrils $C_{10}H_{15}N$; Siedep. 216 bis 218°. Mit Essigsäureanhydrid bildet Camphoroxim das *Acetat* $C_{10}H_{16}NO.CH_3CO$, das bei 170° unter Zersetzung siedet, in Wasser unlöslich ist und sich in längerer Berührung damit zersetzt. Setzt man zu einer ätherischen Lösung von Campheroxim Chloral und läßt den Äther freiwillig verdunsten, so hinterbleibt *Chloralcampheroxim*, $(C_{10}H_{16}NO)_2CHCl + 2H_2O$; aus Alkohol umkristallisiert, schmilzt es bei 82°. Beim Stehen über Schwefelsäure und beim Zusammenbringen mit Alkalien zersetzt es sich. *Succinylcampheroxim*, $C_{10}H_{16}NOOCCH_2CH_2COOH$, entsteht durch Kochen einer ätherischen Lösung von Campheroxim mit Bernsteinsäureanhydrid und siedet unter Zersetzung bei 246°. Durch Kochen mit Wasser oder Alkalien wird es in seine Komponenten gespalten. *Btz.*

G. B. Frankforter und P. M. Glasoe. Campheroximderivate[2]). — *Phtalylcampheroxim*, $C_{10}H_{16}NOOCC_6H_4COOH$, bildet sich durch Kochen einer Benzollösung von Campheroxim mit Phtalsäureanhydrid, schmilzt bei 135,5° unter Zersetzung in Phtalsäure und Nitril, kristallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln. *Einwirkung von Formaldehyd auf Campheroxim: Campherformaldoxim*, $C_{10}H_{16}NOCH_2OH + H_2O$, entsteht beim Erhitzen von Campheroxim mit Formaldehyd; es schmilzt bei 62 bis 63°, zerfällt durch Kochen mit Wasser in seine Komponenten. *Campherparaformaldoxim*, $C_{10}H_{16}N(C_3H_5O_3)$, entsteht bei Anwendung eines Überschusses von Formaldehyd, wenn man das Reaktionsgemisch warm in direktem Sonnenlicht stehen läßt; es stellt ein in Äther lösliches Öl dar. Tropft man dasselbe in formaldehydhaltiges Wasser, so entsteht die oben beschriebene Formaldehydverbindung. Fügt man zu einer ätherischen Lösung des Campheroxims Thionylchlorid, so bildet sich *Monochlorcampheroxim*, $C_{10}H_{15}ClNOH$; dasselbe wird durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther rein erhalten und schmilzt bei 290°. Die Stellung des Chloratoms konnte noch nicht ermittelt werden. *Btz.*

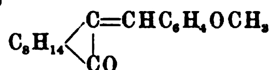
A. Haller und P. Th. Muller. Über Molekularrefraktion, Molekulardispersion und spezifisches Drehungsvermögen einiger Alkylcampher[3]). — Untersucht wurden die durch Einwirkung der entsprechenden Aldehyde auf Campher und Reduktion mittels

---

[1]) Amer. Chem. J. 21, 471—473. — [2]) Daselbst, S. 474—478. — [3]) Compt. rend. 129, 1005—1008.

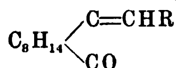
Natriumamalgam erhaltenen Verbindungen: Benzylidencampher (wohl Benzylcampher gemeint), Piperonylidencampher, Cuminylcampher, Äthylsaligenylcampher, m-Methoxybenzylcampher, p-Methoxybenzylcampher. Aus den Bestimmungen ergibt sich eine Übereinstimmung der ermittelten Werte mit der Brühl- und Conradyschen Theorie in bezug auf Refraktion und Molekulardispersion. Die Nichtübereinstimmung des Drehungsvermögens hat wohl seinen Grund in der Bildung racemischer Verbindungen, da in allen Verbindungen ein asymmetrisches Kohlenstoffatom vorhanden ist. *Btz.*

A. Haller. Über neue Verbindungen des Camphers mit Aldehyden[1]. — Seine frühere Untersuchung fortsetzend hat Verfasser Campher mit Piperonal, m- und p-Methoxybenzaldehyd kondensiert und die entstandenen Verbindungen hydriert. *m-Methoxybenzylidencampher*,



wird erhalten, wenn man 50 g Campher mit 7 g drahtförmigem Natrium in absolut trockenem Äther bis zur Beendigung der Reaktion erhitzt, dazu 100 g m-Methoxybenzaldehyd fügt und erhitzt. Er siedet bei 208° (10 mm). Schmilzt bei 51 bis 52°, ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther. Durch Reduktion mit Natriumamalgam bildet sich *m-Methoxybenzylcampher*, Siedep. 205 bis 206° (10 mm). *p-Methoxybenzylidencampher*, wie oben dargestellt aus Anisaldehyd, kristallisiert rhombisch, Schmelzp. 125° (aus Alkohol). Sein *Hydrierungsprodukt* schmilzt bei 71°. *Piperonylidencampher*, Schmelzp. 159,5°, ist in Alkohol und Äther löslich, sein *Hydrierungsprodukt* schmilzt bei 70°. Als Nebenprodukt entsteht *Piperonylpiperonylat*, Schmelzp. 97°. *Btz.*

A. Haller und P. Th. Muller. Über Molekularrefraktion, Molekulardispersion und optisches Drehungsvermögen von Verbindungen des Camphers mit aromatischen Aldehyden[2]. — Verfasser geben in einer Tabelle die gefundenen Daten an und teilen mit, wie dieselben berechnet sind. Die Kondensationsprodukte des Camphers mit Aldehyden haben die allgemeine Formel



Da Campher sich optisch wie eine gesättigte Verbindung verhält, können die Kondensationsprodukte höchstens vier Doppelbindungen

[1]) Compt. rend. 128, 1270—1274. — [2]) Daselbst, S. 1370—1373.

haben. Dem entsprechend sind die Werte für molekulare Refraktion und Dispersion zu hoch gefunden, das Drehungsvermögen etwa zehnmal so groß. In einer nächsten Arbeit sollen die durch Reduktion der Kondensationsprodukte erhaltenen Verbindungen der gleichen Untersuchung unterzogen werden. *Btz.*

Minguin. Ätzfiguren, die die enantiomorphe Struktur des d- und l-Benzylidencamphers ersehen lassen[1]). — Die Kristalle des *Benzylidencamphers* sind äußerlich symmetrisch, zeigen jedoch ein optisches Drehungsvermögen. Taucht man dieselben etwa eine Minute in Benzol oder Toluol, so erscheinen auf den Flächen unsymmetrische Ätzfiguren; die der l- und d-Verbindung sind enantiomorph. *Btz.*

Arthur Lapworth. Einwirkung hydrolytischer Agenzien auf α-Dibromcampher. Konstitution der Bromcamphorensäure[2]). — Kocht man α-Dibromcampher in alkoholischer Lösung mit Silbernitrat, so bildet sich *Bromcamphensäure*, $C_{10}H_{15}O_2Br$, Schmelzp. 152° (aus Alkohol); Silberacetat und Silberoxyd wirken ebenso. Von Quecksilbersalzen wird gleichfalls die hydrolytische Spaltung hervorgerufen, wenn auch in geringem Grade. Bleisalze wirken unter diesen Bedingungen nicht. α-Dibromcampher mit Bleioxyd und Wasser auf 150° erhitzt, liefert keine Bromcamphersäure, sondern Camphersäure und etwas Campherchinon. Bei der Oxydation mit Permanganat liefern die Derivate der Bromcamphorensäure Homocamphersäure. Oxydiert wurden: die Säure selbst, Dibromcampholid, α-Monobromcampholid und andere. Als Konstitutionsformel nimmt Verfasser für die *Bromcamphorensäure* an: $CH\begin{matrix}\diagup CBr-C(CH_3)_2\diagdown \\ \diagdown CH_2 - - - CH_2 \diagup\end{matrix}C(CH_3).COOH.$ *Btz.*

Arthur Lapworth. Derivate von α,α'-Dibromcamphersulfonsäure[3]). — Läßt man die wässerige Lösung der Säure langsam verdunsten, so entstehen Kristalle, die unter 100° schmelzen, aus heißem Wasser bilden sich solche vom Schmelzp. 128 bis 133°, letztere geben Wasser ab und schmelzen dann bei 156 bis 159°, enthalten aber auch noch 1 Mol. Wasser, das nur schwer entweicht. Wasserfreie Prismen vom Schmelzp. 245 bis 252° werden erhalten aus Äthylacetat und Ligroin. *Ammoniumsalz*, $C_{10}H_{14}Br_2OSO_3NH_4$, bildet Nadeln. *Kaliumsalz* bildet Prismen oder Nadeln. *Calciumsalz*, glänzende Prismen. *Baryumsalz*, lange

[1]) Compt. rend. 128, 1335—1336. — [2]) Chem. Soc. J. 75, 1134—1141; Chem. News 80, 9; Chem. Soc. Proc. 15, 202—203. — [3]) Chem. Soc. J. 75, 558—575.

Nadeln. *Zinksalz*, weiße Nadeln. Das *Dibromcamphersulfopiperidid*, $C_{10}H_{13}Br_2OSO_2NC_5H_{10}$, bildet rhombische Prismen. *Monobromcamphersulfopiperidid*. *α, α', π - Tribromcampher*, $C_{10}H_{13}Br_3O$, bildet lange, farblose Nadeln. *L. H.*

T. Martin Lowry. Studien über die Terpene und verwandte Verbindungen. Nitrocampher und seine Derivate. IV. Nitrocampher als Beispiel einer Dynamoisomerie [1]). — Verfasser beobachtet die Veränderlichkeit des Drehungsvermögens (Metarotation) beim Nitrocampher in Lösungen von Benzol, Toluol, Xylol, Äthylbenzoat, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Äther, Äthylacetat, Aceton, Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol, Ameisen-, Essig- und Propionsäure. Die Metarotation beruht auf teilweiser Umlagerung und ist abhängig von der Konzentration und dem Lösungsmittel. Die beiden Isomeren können nicht isoliert werden. — Vom *p-Bromnitrocampher* sind beide Isomeren in fester Form zu erhalten. Die *Pseudoform*, Schmelzp. 142°, dreht stark rechts, die *normale Form*, Schmelzp. 108°, ähnelt dem normalen Nitrocampher, eine *dritte Form*, Schmelzp. 126°, stellte ein Gemisch beider dar. Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol erwiesen die monomolekulare Beschaffenheit beider Modifikationen. Zum Schluß gibt Verfasser die Gleichgewichtsverhältnisse beider Isomeren an und behandelt die Theorie der Dynamoisomerie, zu deren Untersuchung sich vorwiegend physikalische Methoden eignen. *Btz.*

T. M. Lowry. Kristallisation von Dynamoisomeren [2]). — Verfasser hat in seiner früheren Abhandlung [3]) die von Bancroft gegebene Theorie über Gleichgewichtsverhältnisse von Stereoisomeren übersehen und berichtigt dies. Verfassers Untersuchungsergebnisse stehen damit im Einklange. *Btz.*

P. Duden und W. Pritzkow. Über einige Abkömmlinge des Aminocamphers [4]). — Der *Aminocampher* wurde in einer Ausbeute von etwa 90 Proz. mit Hilfe der folgenden, von der üblichen Claisenschen [5]) etwas abweichenden Vorschrift gewonnen. Man reduziert 100 g Isonitrosocampher mit 400 ccm Natronlauge (1:3), 400 ccm Wasser und 120 g Zinkstaub; der sich abscheidende Aminocampher wird ausgeäthert und hinterbleibt nach der Entfernung des Äthers als schwach gelbliches, leicht erstarrendes Öl vom Siedep. 245°. Von den Derivaten dieser Basis werden neu beschrieben das *Pikrat* (Schmelzp. 191°), das *saure Oxalat*

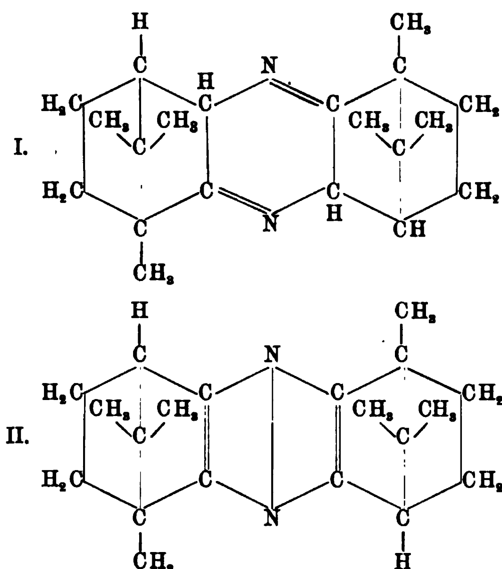
[1]) Chem. Soc. Proc. 15, 748; Chem. Soc. J. 75, 211—245; vergl. JB. f. 1898, S. 2061. — [2]) Chem. News 79, 153. — [3]) Chem. Soc. J. 75, 211; vergl. das vorangehende Referat. — [4]) Ber. 32, 1538—1543. — [5]) Ann. Chem. 274, 31; JB. f. 1893, S. 1536.

(Schmelzp. 194°) und das *Jodhydrat* (Schmelzp. 252 bis 253°). Bei der Methylierung des Aminocamphers mit Hilfe von Jodmethyl entstand ein Gemenge verschiedener Basen, deren Trennung durch salpetrige Säure gelang. Der *Monomethylaminocampher*, $C_{11}H_{19}NO$, siedet bei 241° und erstarrt im Kältegemisch. Im Gegensatz zum Aminocampher ist er indifferent gegen Fehlingsche Lösung. Von den Salzen werden beschrieben: das *Hydrochlorid*, Schmelzp. 228°, das *jodwasserstoffsaure Salz*, Schmelzp. 201 bis 202°, das *saure Oxalat*, Schmelzp. 191°, und das *Pikrat*, Schmelzp. 187°. Von weiteren Derivaten werden erwähnt das zur Reinigung der Basis benutzte *Nitrosamin*, Schmelzp. 178°; die *Acetylverbindung*, Schmelzp. 105°, und der *Harnstoff*, Schmelzp. 185°. Durch Reduktion gelangt man zu dem *Monomethylaminoborneol*, einem wasserklaren, dicken Öl, das bei längerem Stehen kristallinisch erstarrt und bei 157 bis 158° siedet. Der *Dimethylaminocampher*, $C_{12}H_{21}NO$, kann außer bei der oben beschriebenen Reaktion auch durch Methylierung der primären Base mit 2 Mol. Jodmethyl erhalten werden. Frisch destilliert, stellt die Base ein hellgelbes Öl dar, das am besten durch Impfen zum Kristallisieren gebracht werden kann. Die Kristalle schmelzen bei 37° und sieden bei 242 bis 243°. Das *salzsaure Salz* schmilzt bei 220 bis 222°, das *jodwasserstoffsaure Salz* bei 243°, das *Oxalat* kristallisiert nicht, das *Pikrat* schmilzt bei 213°. Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol gewinnt man aus Dimethylaminocampher glatt *Dimethylaminoborneol*, Siedep. 259 bis 261°. Beim Abkühlen erstarrt dieser Körper zu Kristallen, die nach dem Umkristallisieren bei 80° schmelzen. Das *Jodmethylat* des *Dimethylaminocamphers* kristallisiert in vierseitigen Tafeln vom Schmelzp. 206° und kann durch Silberoxyd in die *Ammoniumbase* übergeführt werden, deren *Chloroplatinat* sich bei 228° zersetzt. *Btz.*

Paul Duden. Über synthetische Basen der Terpen- und Camphergruppe[1]). — Verfasser hat im Gegensatz zu den bisherigen analytischen Arbeiten Baeyers, Tiemanns, Perkins jun., Knoevenagels auf synthetischem Wege kompliziertere Basen der Terpen- und Camphergruppe erhalten und ist bei seinen Versuchen zu Pyrazin, Morpholin, Pyrrol und Pyridinabkömmlingen gelangt. I. *Über das Dicamphenpyrazin* (von P. Duden und W. Pritzkow). Aminocampher (2 Mol.) geht bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erhitzen auf 100 bis 120° in Dihydrodicamphenpyrazin (I) über, das durch Oxydation in Dicamphen-

[1]) Ann. Chem. 307, 207—230.

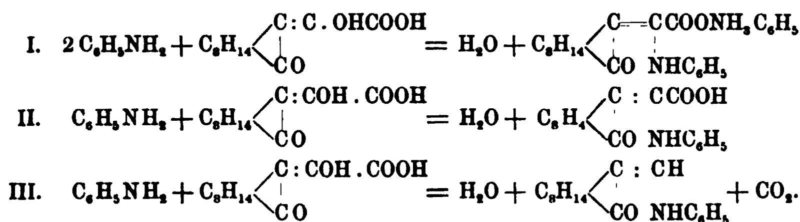
pyrazin (II) übergeführt und durch Zinnchlorür wieder in ersteres zurück verwandelt wird:



Bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol nimmt es 6 Mol. Wasserstoff auf unter Bildung von Dicamphanpiperazin. *Experimenteller Teil.* Das durch Erhitzen auf dem Wasserbade oder durch freiwillige Umwandlung des Aminocamphers gebildete *Dihydrodicamphenpyrazin* schmilzt, über das Chlorhydrat gereinigt und aus Ligroin umkristallisiert, bei 116°. An Nebenprodukten entstehen Dicamphenpyrazin (Schmelzp. 157°) und reichlich Campherchinon (Schmelzp. 197°). Dihydrodicamphenpyrazin ist eine schwache Base, deren ätherische Lösung durch Kohlensäure nicht gefällt wird. Gegen Fehlingsche Lösung, Quecksilberoxyd und ammoniakalische Silberlösung ist sie beständig. Mineralsäuren verwandeln sie zurück in Aminocampher. Essigsäureanhydrid, Benzoylchlorid, Kaliumcyanat, Phenylcyanat wirken auf die Base nicht ein. Mit Jodmethyl entsteht ein öliges Produkt, das bei 200° in Jodmethyl und Dicamphenpyrazin zerfällt. Das Chlorhydrat hat toxische Wirkungen, schmilzt bei 260°, verliert beim Stehen über Ätzkali oder beim Umkristallisieren aus Alkohol-Äther 1 Mol. Salzsäure. Das Monochlorhydrat schmilzt bei 258°. Das Chloroplatinat, Nitrat (Zersetzungsp. 88°), Pikrat und Silbernitratdoppelsalz (Zersetzungsp. 187°) wurden dargestellt. *Dicamphenpyrazin* wird durch

saure Oxydationsmittel (Eisenchlorid und andere) aus Dihydrodicamphenpyrazin erhalten. Es schmilzt, aus Alkohol umkristallisiert, bei 157°. Es ist eine schwache Base, deren Salze durch Wasser hydrolytisch gespalten werden. Siedep. 326° (748 mm). Platinat und Goldsalz wurden dargestellt, sowie das Quecksilberchloriddoppelsalz (zersetzt sich bei 249°) und das Silbernitratdoppelsalz (Schmelzp. über 270°). Mit Jodmethyl entsteht das Dicamphenpyrazinjodmethylat, löslich in Wasser und Chloroform, unlöslich in Äther; gibt beim Schmelzen Jodmethyl ab unter Rückbildung von Dicamphenpyrazin. Die mit Silberoxyd vom Jod befreite Base bildet ein Platinsalz, dessen Zersetzungspunkt über 260° liegt. *Dicamphanpiperazin.* Die beiden oben beschriebenen Basen liefern bei der Reduktion mit Natrium Dicamphanpiperazin, dessen Reindarstellung sich mit Hilfe des salzsauren Salzes und des Nitrosamins durchführen läßt und das bei 147° schmilzt. Es ist eine starke, sekundäre Base, deren Salze mit 1 Mol. Säure neutral, mit 2 Mol. sauer reagieren; in organischen Lösungsmitteln leicht löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig. Das Chlorhydrat schmilzt bei 275° noch nicht, das Nitrat schmilzt bei 180°, das Sulfat ist leicht löslich in Wasser, das Pikrat zersetzt sich gegen 235°. Das Dinitrosamin bildet grünlich gelbe Kristallblättchen vom Schmelzp. 215°. Es zeigt die Liebermannsche Nitrosoreaktion und wird durch Salzsäure leicht gespalten. *Btz.*

J. Bishop Tingle und Alfred Tingle. Einwirkung von Äthyloxalat auf Campher (IV [1]). — Anilin und Campheroxalsäure bilden je nach den Versuchsbedingungen drei verschiedene Verbindungen. Verfasser formuliert die Reaktionen folgendermaßen:



$$\text{I.}\quad 2\,C_6H_5NH_2 + C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C:C.OHCOOH \\ | \\ CO \end{matrix}\right. = H_2O + C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C{=}C\,COONH_3C_6H_5 \\ \quad\;\, NHC_6H_5 \\ CO \end{matrix}\right.$$

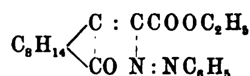
$$\text{II.}\quad C_6H_5NH_2 + C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C:COH.COOH \\ | \\ CO \end{matrix}\right. = H_2O + C_8H_4\left\langle\begin{matrix} C:CCOOH \\ \quad NHC_6H_5 \\ CO \end{matrix}\right.$$

$$\text{III.}\quad C_6H_5NH_2 + C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C:COH.COOH \\ | \\ CO \end{matrix}\right. = H_2O + C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C:CH \\ \quad NHC_6H_5 \\ CO \end{matrix}\right. + CO_2.$$

Die Atomgruppierung: $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C:CH_2 \\ | \\ CO \end{matrix}\right.$ nennt Verfasser „Camphoformen“. *Experimentelles.* Die Methode zur Darstellung der Campheroxalsäure wird dahin vereinfacht, daß das Einwirkungs-

[1]) Amer. Chem. J. 21, 238—261; vergl. JB. f. 1898, S. 2065.

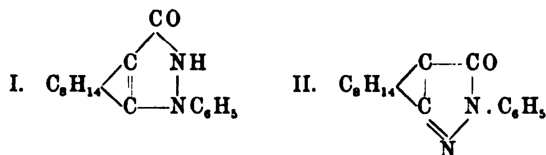
produkt von Natrium auf Campher und Äthyloxalat mit Wasser und Natronlauge direkt ausgekocht und angesäuert wird. *Einwirkung von Anilin auf Campheroxalsäure.* 1. *Darstellung von Phenylcampherformenamin* (vergl. oben Formel III). Campheroxalsäure wird mit Anilin auf 130° erhitzt, die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigäther und schmilzt bei 166°. Die Verbindung entfärbt Brom und bildet ein *Hydrobromid* vom Schmelzp. 216°. *Gold*- und *Platinsalz* werden dargestellt. 2. *Darstellung von phenylcamphoformencarbonsaurem Anilin* (Formel I). Campheroxalsäure (1 Mol.) wird mit 2 Mol. Anilin in Benzollösung auf dem Wasserbade erwärmt. Die entstandene Verbindung kristallisiert gut aus Benzol und Ligroin, Schmelzp. 158°. Durch Wasser, Säuren und Alkalien tritt Verseifung ein. *Darstellung von Phenylcamphoformenamincarbonsäure* (Formel II). Behandelt man vorstehende Verbindung mit verdünnten Säuren bei gewöhnlicher Temperatur, saugt ab und kristallisiert aus Benzol und Petroläther um, so bildet sich Phenylcamphoformenamincarbonsäure, Schmelzp. 174° (hellgelbe Nadeln). Dieselbe bildet sich auch aus campheroxalsaurem Natrium und Anilin und wird durch Kochen mit Säuren in Campheroxalsäure und Anilin gespalten. *Einwirkung von Benzoylchlorid auf Campheroxalsäure.* Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid oder Benzoylchlorid auf Campheroxalsäure entsteht eine Verbindung $C_{22}H_{30}O_4$, Schmelzp. 190 bis 191°. Sie wird durch Auskochen mit Bicarbonatlösung und Umkristallisieren aus Benzol und Ligroin gereinigt. Bei Anwendung von Essigsäureanhydrid entstehen außerdem noch zwei *isomere Verbindungen*, $C_{22}H_{30}O_4$, vom Schmelzp. 118° und 242° in geringer Menge. Die physiologische Untersuchung des campheroxalsauren Natriums ergab die Unwirksamkeit dieses Körpers. Erhitzt man Campheroxalsäureäthylester auf 130° mit Anilin (2 Mol.), so entsteht Phenylcamphoformenamincarbonsäureanilid, $C_{24}H_{26}N_2O_2$; durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin gereinigt, schmilzt es bei 193°. Oxydiert man eine alkoholische Lösung desselben mit Wasserstoffsuperoxyd, so entsteht als Oxydationsprodukt eine *Verbindung* der mutmaßlichen Formel



Schmelzp. 210°, neben einer Verbindung vom Schmelzp. 108 bis 109°. Versuche über die Einwirkung von Isoamylalkohol, Äthylpyrotartrat, oxalessigsaurem Äthyl auf Campher und Thymol sind noch nicht abgeschlossen. *Btz.*

Mario Betti. Das Methylenphenylhydrazon des Camphers und dessen desmotrope Form[1]). — Läßt man auf 1 Mol. Anilin 2 Mol. stark verdünnte Salzsäure, 1 Mol. Natriumnitrit und 1 Mol. camphocarbonsaures Natrium einwirken, so scheidet sich ein Rohprodukt in gelben Flocken ab, aus dem durch mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol das bei 180° schmelzende *Camphermethylenphenylhydrazon*, $C_{16}H_{20}N_2O$, gewonnen wird. Infolge der Reaktionsfähigkeit gegen Eisenchlorid glaubt der Verfasser, diesem Körper die *Enolformel* zuschreiben zu müssen. In ähnlicher Weise wie Schiff[2]) führte er mit Hilfe von Piperidin in Benzollösung den Körper in das bei 155° schmelzende *Keton* über, das seinerseits die Eisenchloridreaktion in der Kälte nicht oder nur sehr langsam, in der Wärme sogleich liefert. Eine *Ketoenolmischform* vom Schmelzp. 167° soll erhalten werden, wenn man den Enolkörper aus Eisessig umkristallisiert oder dessen alkoholische Lösung mit Kalilauge fällt. Eine ähnliche, bei 165° schmelzende Verbindung wird gewonnen, wenn man die Enolform einige Zeit auf ihren Schmelzpunkt erhitzt und dann aus trockenem Benzol umkristallisiert. Auch gelingt die Überführung der Ketoform in die Enolform. Nach dem Vorgange von Knorr bezeichnet der Verfasser die Ketoenolmischform als allelotropes Gemisch und spricht sich dahin aus, daß man auch den Campher als tautomere Substanz ansehen müsse. *Btz.*

H. Wahl. Über Camphopyrazolone[3]). — Durch Erhitzen von Camphocarbonsäureester mit Phenylhydrazin bildet sich ein *3-Pyrazolon* (Formel I). Durch die gleiche Reaktion unter Mitwirkung von Phosphortrichlorid erhält man das bisher noch unbekannte *5-Pyrazolon* (Formel II):



Während die direkte Methylierung dieser beiden Pyrazolone nicht möglich ist, gelingt dies auf dem Umwege über die Benzoylester. Das 3-Pyrazolon ist giftig; das 5-Pyrazolon dem Antipyrin entsprechend als Antipyreticum verwendbar. *1-Phenyl-4,5-campho-3-pyrazolon* wird durch Erhitzen von Camphocarbonsäureester

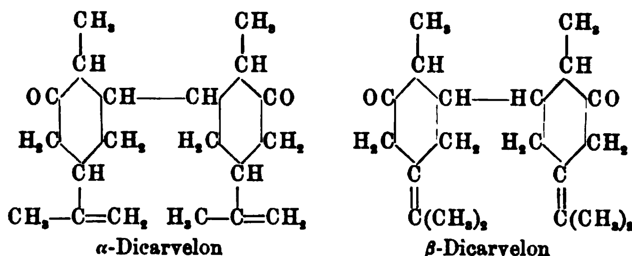
[1]) Ber. 32, 1995—1999; Gazz. chim. ital. 29, II, 85—92. — [2]) Ber. 31, 601; JB. f. 1898, S. 1028. — [3]) Ber. 32, 1987—1991.

mit Phenylhydrazin auf etwa 140° gewonnen und über das Kaliumsalz gereinigt; es schmilzt bei 285°. Die *Benzoylverbindung* schmilzt bei 111,5°, das *Jodmethylat* der Benzoylverbindung bei 175°. Durch Abspalten des Jods und der Benzoylgruppe mit verdünnter Natronlauge erhielt Verfasser das in Täfelchen kristallisierende *1-Phenyl-2-methyl-4,5-campho-3-pyrazolon*. Schmelzp. 182 bis 183°. Das entsprechende *1-Phenyl-3,4-campho-5-pyrazolon*, das in analoger Weise mit Phosphortrichlorid gewonnen wurde, bildet Nädelchen vom Schmelzp. 152°. Die *Benzoylverbindung* schmilzt bei 121 bis 122°, das Jodmethylat gegen 170° und das *1-Phenyl-2-methyl-3,4-campho-5-pyrazolon*, welches als *Camphoantipyrin* bezeichnet wird, bei 193°. *Btz.*

O. Wallach. Zur Kenntnis der Terpene und ätherischen Öle. 44. Abhandlung. Beobachtungen in der Carvonreihe [1]). — I. *Über Reduktionsprodukte des Carvons und Eucarvons.* Bei der Reduktion des Carvons bildet sich neben Dihydrocarvon ein bimolekulares Keton $C_{20}H_{30}O_2$, Dicarvelon. *α-Dicarvelon*, erhalten bei der Reduktion von Carvon mittels Zinkstaub und Eisessig, schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 148 bis 149°, es ist linksdrehend aus r-Carvon und rechtsdrehend aus l-Carvon. $[\alpha]_D = \pm 73{,}92°$. Molekulare Mengen beider bilden das bei 120 bis 121° schmelzende *racemische Gemisch*. Die Ketonnatur wurde bewiesen durch das in Alkohol und Äther unlösliche *Hydrazon*, $C_{20}H_{30}(N_2HC_6H_5)_2$, Schmelzpunkt der d- und l-Modifikation 215°, das i-Hydrazon zersetzte sich bei 200°. Das *Oxim* des α-Dicarvelons schmilzt, aus heißem Äther umkristallisiert, bei 223°. Das i-Dicarvelonoxim, schwerer löslich, schmilzt bei 287°, das *Acetylierungsprodukt* des aktiven Oxims bei 187° (aus Alkohol), des inaktiven bei 166°. Durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Keton entsteht das bei 165° schmelzende *Hydrobromid* des α-Dicarvelons, $C_{20}H_{30}O_2 \cdot 2\,HBr$, wodurch die Existenz zweier Äthylenbindungen nachgewiesen wurde. Wird dasselbe mit alkoholischem Kali digeriert, so resultiert *β-Dicarvelon*, Schmelzp. 207°, Schmelzpunkt der inaktiven Verbindung 168°. $[\alpha]_D = +79{,}18$ bezw. $[\alpha]_D = -82{,}66$; auch β-Dicarvelon bildet ein *Hydrazon* und liefert mit Bromwasserstoff dasselbe *Produkt* wie α-Dicarvelon. Trägt man α- oder β-Dicarvelon in gut gekühlte konzentrierte Schwefelsäure, so entsteht eine dritte isomere Verbindung, *γ-Dicarvelon*, deren aktive Modifikationen bei 126° schmelzen. $[\alpha]_D = -213{,}4$ bezw. $[\alpha]_D = +236{,}8°$. Das racemische Gemisch

[1]) Ann. Chem. 305, 223—259.

schmilzt bei 112°. Ein Hydrazon scheint die γ-Verbindung nicht zu geben. Verfasser hält folgende Formeln für die wahrscheinlichsten:



α-Dicarvelon β-Dicarvelon

Für γ-Dicarvelon könnte man eine Verschiebung der Doppelbindung in den Kern annehmen, wobei sich vielleicht eine Enolisierung vollzieht. Bei der Reduktion des Eucarvons mit Zink und Natronlauge bilden sich dieselben Produkte wie aus Hydrochlor- und Hydrobromeucarvon. Zur Darstellung wurde von den letzteren Verbindungen ausgegangen und es wurden dabei Fraktionen vom Schmelzp. I. 172°, II. 142°, III. 128°, IV. 110 bis 112° erhalten. Die *Verbindung* vom Schmelzp. 172° hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{30}O_2$ und bildet ein *Phenylhydrazon*, die *Verbindung* vom Schmelzp. 128° ist mit ersterer isomer. Die Zusammensetzung der beiden anderen konnte sicher nicht nachgewiesen werden. — II. *Zur Charakteristik des Eucarvons.* (Mitbearbeitet von H. Löhr.) Zur Darstellung des Eucarvons wird das durch Eisessig-Bromwasserstoffsäure aus Carvon erhaltene Hydrobromcarvon mit alkoholischer Kalilauge gekocht. Der Siedepunkt liegt zwischen 104 und 106°. $n_D = 1{,}5048$, $M = 46{,}72$ (anormal). *Eucarvonoxim* kristallisiert aus Methylalkohol, Schmelzp. 106°. *Dihydroeucarvylamin*, durch Reduktion des Oxims erhalten, siedet bei 116 bis 117° (40 mm). Der *Phenylharnstoff* der Base schmilzt bei 142°, der *Phenylsulfoharnstoff* bei 144 bis 145°. Das *Chlorhydrat* gibt bei der trockenen Destillation Euterpen (?). Benzaldehyd bildet mit Eucarvon zwei *Kondensationsprodukte.* I. $C_{17}H_{18}O$, Schmelzp. 112 bis 113°; II. $C_{24}H_{24}O_2$, Schmelzp. 193 bis 194°. — III. *Umwandlungsprodukte des Carvontribromids.* (Mitbearbeitet von C. Ohligmacher.) Leitet man in eine amylalkoholische Lösung von Carvontribromid Ammoniak ein, so bildet sich eine *Base* $C_{10}H_{13}ONH_2$. Dieselbe ist eine Ketobase, da sie mit Hydroxylamin ein *Oxim* vom Schmelzp. 100° liefert, das sich mit Schwefelsäure in Hydroxylamin und Carvenolid (s. u.) spaltet. Durch Destillation des Chlorhydrats entsteht eine *schwach basische Ver-*

bindung $C_{10}H_{15}ON$, Schmelzp. 165 bis 167°. Durch Kochen des Chlorhydrats mit Alkali bildet sich ein *Lacton*, $C_{10}H_{14}O_2$, *i-Carvenolid*, Schmelzp. 71 bis 72°. Das Carvenolid aus d-Carvon schmilzt bei 41 bis 42°, $[\alpha]_D = -138,5°$; das aus l-Carvon zeigt den gleichen Schmelzpunkt und $[\alpha]_D = +143,3°$. Mit Bromwasserstoff gibt Carvenolid *Additionsprodukte*, $C_{10}H_{14}Br_2O_2$, und zwar aus:

Carvon	d-	l-	i-
Schmelzpunkt	97 bis 99°	97 bis 99°	95 bis 96°
$[\alpha]_D$	— 67°	—	—

Durch langes Kochen mit Natronlauge entsteht aus Carvenolid die *Carvenolsäure*, $C_{10}H_{16}O_3$, und zwar: d-Carvenolsäure, Schmelzp. 133°; $[\alpha]_D = +178,7°$. l-Carvenolsäure, Schmelzp. 133°. i-Carvenolsäure, Schmelzp. 135 bis 136°. Die Säure ist ungesättigt und bildet beim Erhitzen das Lacton zurück. Durch Schmelzen mit Kali entsteht eine Säure vom Schmelzp. 130 bis 131°, $[\alpha]_D = -2,04°$, die ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften gemäß vielleicht eine *Hydrobenzoësäure* ist. Ihr *Bromadditionsprodukt* schmilzt bei 150° unter Zersetzung. Durch Oxydation der Carvenolsäure mit Chromsäure und Permanganat wurden Säuren erhalten, die bei 201 bis 202° schmolzen. Eine Interpretation für die Constitution vorstehend beschriebener Verbindungen läßt sich noch nicht mit Sicherheit geben. *Btz.*

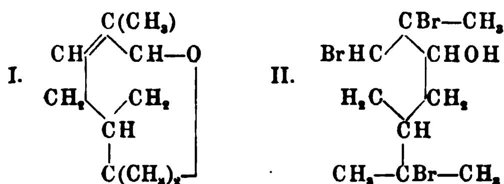
James E. Marsh. Einwirkung von Schwefelsäure auf Fenchon [1]. — Erwärmt man Fenchon mit starker Schwefelsäure, so bildet sich in fast quantitativer Ausbeute Acetonylen, $C_{10}H_{12}O$ (1:2:4). Diese Reaktion ist nach Ansicht des Verfassers nicht zu vereinbaren mit den von Wallach, Gardner und Cockburn kürzlich aufgestellten Fenchonformeln. *Btz.*

George Bertram Cockburn. Isomere Fencholensäuren [2]. — Kocht man Fenchonoxim mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht ein Gemisch zweier isomerer Nitrile vom Siedep. 214 bis 219°. Das Nitril wurde mit alkoholischer Natronlauge verseift und nach dem Verjagen des Alkohols das *α-Amid* abfiltriert. Die abfiltrierte Lösung enthält das *Natriumsalz der β-Fencholensäure*, die durch Ansäuern und Ausäthern frei erhalten werden kann, Schmelzp. 72 bis 73° (aus Petroläther), Siedep. 140,5 bis 141,5°

[1]) Chem. Soc. Proc. 15, 196; Chem. Soc. J. 75, 1058—1060. — [2]) Chem. Soc. J. 75, 501—507; vergl. JB. f. 1898, S. 2074 ff.

(12 mm). $[\alpha]_D = +19{,}64^0$. *Ammoniumsalz* bildet ein weißes, bei 100° vollständig dissoziierendes Pulver; *Calciumsalz* ($+ 3 H_2O$) ist wenig löslich in Alkohol und Wasser; *Baryumsalz* ($+ 7 H_2O$) kristallisiert in Blättchen, löslich wie das Calciumsalz; *Magnesiumsalz* kristallisiert mit $7 H_2O$; *Kupfersalz* bildet grüne Kristalle; *Zinn-*, *Eisen-*, *Quecksilber-* und *Bleisalz* sind in Wasser unlöslich. *β-Fencholenamid*, durch Erhitzen des Ammoniumsalzes mit Wasser auf 180° erhalten, schmilzt bei 86,5 bis 87,5° (aus Petroläther). Mit Phosphorsäureanhydrid liefert es das reine *β-Fencholennitril*, klare Flüssigkeit, $D = 0{,}9203$ (15,6°), $[\alpha]_D = +43{,}66^0$; Siedep. 217 bis 219°. Das *α-Nitril*, aus dem α-Amid dargestellt, siedet bei 211 bis 212°. $D = 0{,}9136$ (15,6°). $[\alpha]_D = 28{,}98^0$, liefert mit alkoholischer Kalilauge wieder das α-Amid vom Schmelzp. 113 bis 114°. Brom wirkt auf β-Fencholensäure ein unter Bildung einer *Verbindung* $C_{10}H_{17}O_2Br$ vom Schmelzp. 80 bis 81°, unlöslich in Kalilauge. Die *entsprechende Verbindung* der α-Fencholensäure schmilzt bei 96 bis 100°. Die *α-Fencholensäure*, rein erhalten aus dem α-Amid, ist ein Öl vom Siedep. 136 bis 138° (12 mm). $D = 1{,}0069$ (16°), $[\alpha]_D = +30{,}73^0$. Wallach hat wohl ein Gemisch beider Isomeren in Händen gehabt. *Btz.*

O. Wallach. Zur Kenntnis der Terpene und ätherischen Öle. 46. Abhandlung. Über Pinol[1]). — I. *Umwandlungsprodukte des Pinoltribromids.* (Mitbearbeitet von W. Stiehl und Ad. Sieverts.) Obwohl die Konstitution des Pinols (I) unzweideutig feststeht, sind Umformungen des Pinoltribromids bekannt, die sich aus der Formel des Pinols nicht in einfacher Weise ableiten lassen. Verfasser hat daher dieses eingehender untersucht.



Pinoltribromid und Silberacetat in Eisessiglösungen. Digeriert man Pinoltribromid in Eisessiglösung mit 1 Mol. Silbernitrat, so entsteht neben Bromsilber eine bei 118 bis 120° schmelzende Verbindung $C_{12}H_{20}O_3Br_2$, die nach der Gleichung: $C_{10}H_{17}OBr_3 + AgOCOCH_3 = AgBr + C_{10}H_{17}OBr_2OCOCH_3$ entsteht. *Isopinoldibromid*, $C_{10}H_{16}OBr_2$, wird erhalten bei der Einwirkung von

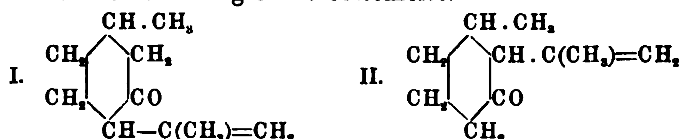
[1]) Ann. Chem. 306, 267—282.

Bleiacetat oder besser von Silberacetat auf Pinoltribromid in Essigäther; kristallinische Substanz vom Schmelzp. 94°, die mit Wasserdämpfen flüchtig ist und 2 At. Brom aufnimmt unter Bildung von *Tetrabromid*, $C_{10}H_{16}OBr_4$ (Schmelzp. 32° aus Eisessig), während Bromwasserstoff das Tribromid regeneriert. Beim Behandeln des Isopinoldibromids mit Kalilauge entsteht inaktives Carvon, das durch sein bei 93° schmelzendes Oxim identifiziert wurde. Eine gleiche Umwandlung erleidet Pinoltribromid. Isopinoldibromid liefert mit Natriummethylat Carveolmethyläther, $C_{10}H_{15}OCH_3$, oder Carvacrolmethyläther. Dem Pinoltribromid scheint die Formel II (s. S. 2025) zuzukommen, doch entspricht dem nicht das Verhalten bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig, wobei sich ein Keton $C_{10}H_{16}O$, *Pinolon*, bildet, dessen *Semicarbazon* nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 158° schmilzt. Das gereinigte Pinolon hat folgende Konstanten: Siedep. 214 bis 217°, $d = 0{,}916$, $n_D = 1{,}46603$ (20°), $M = 45{,}95$ (berechnet für $C_{10}H_{16}O\,\Gamma = 45{,}82$). Durch Reduktion mit Natrium in Alkohol entsteht *Pinolol*, Siedep. 108° (15 mm), $d = 0{,}913$, $n_D = 1{,}47292$ (20°), $M = 47{,}31$ (berechnet für $C_{10}H_{17}OH\,\Gamma = 47{,}15$). *Pinolonoxim* siedet bei 150° (15 mm), durch Reduktion resultiert eine *Base* $C_{10}H_{17}NH_2$, deren *Carbamid* bei 186° schmilzt (aus Methylalkohol). Das Pinolon und seine Abkömmlinge gehören nicht der Carvonreihe an. — *Über Pinolbisnitrosochlorid und Pinolisonitrosochlorid.* Der Schmelzpunkt des Pinolnitrosochlorids wurde zu 116 bis 120° gefunden; es ist in Methylalkohol unlöslich, in Chloroform, Benzol mit blauer Farbe löslich, die beim Erwärmen dunkler wird. Auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen muß die Verbindung als *Pinolbisnitrosochlorid* bezeichnet werden; dieselbe dissoziiert in Lösung. Übergießt man 5 g Nitrosochlorid mit 50 ccm Eisessig und leitet Salzsäure ein, so entsteht eine Verbindung $C_{10}H_{10}ONOCl$, die durch Molekulargewichtsbestimmungen als monomolekular festgelegt wurde und als *Pinolisonitrosochlorid* bezeichnet wird; sie schmilzt bei 131°. Mit Basen liefert Pinolisonitrosochlorid die gleichen Verbindungen, wie Pinolbisnitrosochlorid. Mit Natriumäthylat entstehen schlecht charakterisierte Verbindungen, mit Alkohol beim Erwärmen die *Methoxylverbindung* vom Schmelzp. 138° und die *Äthoxylverbindung* vom Schmelzp. 100°. Auch mit Benzoylchlorid treten die Nitrosochloride in Reaktion. *Btz.*

C. Harries und Georg Röder. Über Pulegon und Isopulegon[1]). — *Pulegon* (aus Mentha pulegium) und *Isopulegon*

[1]) Ber. 32, 3357—3373; vergl. auch JB. f. 1898, S. 2078.

(von Tiemann und Schmidt[1]) aus Citronellal erhalten) unterscheiden sich wesentlich. Pulegon addiert Hydroxylamin, Isopulegon liefert ein Oxim; Pulegon wird mit Aluminiumamalgam zu bimolekularen Produkten reduziert, Isopulegon bleibt hierbei unverändert. Isopulegon geht leicht in Pulegon über; die umgekehrte Reaktion gelang bisher nicht. Verfasser bewirkten sie durch Einwirkung von basischem Bleinitrat auf Hydrobrompulegon. Dieses Isopulegon war jedoch mit demjenigen von Tiemann und Schmidt nicht völlig identisch. Es zeigte sich, daß letzteres ein Gemenge zweier stereoisomerer Ketone in wechselnden Verhältnissen vorstellt. Das Semicarbazon des Isopulegons aus Citronellal wird durch wasserhaltigen Äther in zwei Semicarbazone vom Schmelzp. 173 bis 174° und 183° getrennt. Ersteres ist identisch mit demjenigen, welches die Verfasser von dem Keton aus Hydrobrompulegon erhielten; ihm entspricht ein Oxim vom Schmelzp. 121°, während dem Semicarbazon 183°, das Oxim 143° entspricht. Es gibt also zwei Isopulegone, ein *α-Isopulegon* (das durch Umlagerung aus Pulegon gewonnene) und ein *β-Isopulegon* (das hauptsächlich aus Citronellal entstehende). Während Tiemann und Schmidt im Isopulegon einen Fünfring vermuten, stellen Verfasser für dasselbe die Formel I auf, welche alle Reaktionen zwanglos erklärt, namentlich auch die durch zwei asymmetrische Kohlenstoffatome bedingte Stereoisomerie.

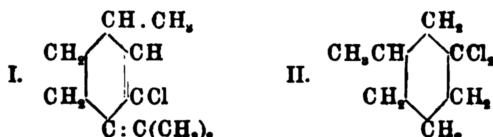


Vor allem aber ist festgestellt worden, daß sich die doppelte Bindung bei ungesättigten Ketonen unter der Einwirkung alkalischer Agenzien von der β,γ-Stellung in die beständigere α,β-Stellung umlagern kann. Das Metaisopulegon Wallachs[2]) (aus Methylcyklohexanon und Aceton erhalten, siehe Formel II) ist chemisch mit dem Isopulegon Tiemanns und der Verfasser identisch; Wallach vermutet daher die doppelte Bindung wahrscheinlich an der richtigen Stelle. Die Existenz zweier Semicarbazone deutet auch auf ein Gemisch zweier stereoisomerer Ketone. Dem Citronellal geben die Verfasser wegen des Überganges in Isopulegon die Formel $CH_2{=}C(CH_3).CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CHO$. Darauf soll später zurückgekommen werden.

[1]) Ber. 30, 22; JB. f. 1897, S. 2238; vergl. auch diesen JB., S. 2004. — [2]) Ann. Chem. 300, 267; JB. f. 1898, S. 2080.

Experimentelles. Das zu den Versuchen angewandte Pulegon wurde über die Bisulfitverbindung gereinigt; es gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. *Pulegonhydroxylaminoxalat*, $C_{22}H_{40}N_2O_8$, bildet prismatische Nadeln vom Schmelzp. 151 bis 152°. *8-Nitrosomenthon*, $C_{10}H_{17}NO_2$, entsteht aus Pulegonhydroxylamin durch Bichromat und Schwefelsäure unter Eiskühlung; es ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich und schmilzt bei 96°. *8-Nitromenthon*, $C_{10}H_{17}NO_3$, bildet sich aus Pulegonhydroxylamin und Salpetersäure (1,4) in der Kälte (weiße Nadeln aus Petroläther vom Schmelzp. 80°). Das Nitrosamin des Pulegonhydroxylamins (mittels salpetriger Säure erhalten) ist sehr zersetzlich. Mit *8-Aminomenthon* bezeichnen Verfasser die nach Beckmann und Pleissner aus Pulegonhydroxylamin und Jodwasserstoff gewonnene Base. *Bispulegon*, $C_{20}H_{34}O_2$, entsteht aus Pulegon und Aluminiumamalgam, starke Nadeln, schmilzt bei 118 bis 119° und siedet unter 18 mm Druck bei 230 bis 232°. *Synthese des α-Isopulegons aus Pulegonhydrobromid.* Während Pulegonhydrobromid, mit reinem Bleihydroxyd erhitzt, Methylcyklohexanon liefert, verwandelt es sich mit basischem Bleinitrat (aus 500 g Bleinitrat in 2 Litern Wasser von 40 bis 50° mit 150 ccm konzentriertem NH_3 erhalten) in methylalkoholischer Lösung zum größten Teile in Isopulegon. Das unangegriffene Pulegon wird durch Aluminiumamalgam, welches Isopulegon nicht verändert, in schwer flüchtige bimolekulare Produkte verwandelt, so daß das Isopulegon im Dampfstrom abgeblasen werden kann. Mit Amylnitrit und rauchender Salzsäure bleibt Isopulegon farblos, während Pulegon eine Blaufärbung gibt. Das vom Pulegon befreite Rohisopulegon wird über das Oxim (weiße Prismen aus Petroläther vom Schmelzp. 120 bis 121° und identisch mit dem Oxim Tiemanns) gereinigt; es siedet bei 98 bis 100° unter 13 mm Druck; seine Dichte beträgt 0,9192 bei 19,5°, sein Drehungsvermögen —7° 8'. *α-Isopulegonsemicarbazon*, $C_{11}H_{19}N_3O$, schmilzt bei 173 bis 174° (Nadeldrusen aus verdünntem Alkohol). α-Isopulegon geht in alkoholischer Lösung mit Barytwasser innerhalb 24 Stunden quantitativ in Pulegon über. Verfasser erhielten aus Citronellal nach der Methode von Tiemann und Schmidt das Semicarbazon (Schmelzp. 183°) und das Oxim (Schmelzp. 143°) des β-Isopulegons, während Tiemann und Schmidt auch bei Wiederholung ihrer Versuche ihr Semicarbazon, Schmelzp. 172 bis 173°, und die beiden Oxime gemäß ihren alten Angaben wiedergewannen. Die physikalischen Angaben über das durch das Semicarbazon gereinigte Isopulegon aus Citronellal bedürfen daher der Revision. *Kühn.*

August Klages. Über das Pulegon und das Methylhexanon[1]). — Der Abbau des Pulegons führt nicht, wie beim Carvon und Dihydrocarvon, zum Chlorcymol, sondern zum m-Chlortoluol und zum m-Kresol. Das bei der Einwirkung von Brom auf Pulegon in Eisessig erhaltene Reaktionsprodukt konnte in Methylcyklohexanon und m-Kresol geschieden werden.



$\Delta^{8(4,8)}$-3-Chlor-Terpadien (Pulegonchlorid) (I), aus Pulegon mit Chlorphosphor erhalten, geht beim Kochen mit Ameisensäure ($D = 1,2$ unter Sprengung der 4,8-Bindung in *Methylcyklohexanon* über (Siedep. 160 bis 180°). Dieses *Keton* läßt sich am besten unter Abänderung der Wallachschen Vorschrift[2]) aus Pulegon und wasserfreier Ameisensäure in der Weise bereiten, daß man die abdestillierte Ameisensäure wiederholt von neuem mit dem Rückstande erhitzt, wobei die Ausbeute bis 60 Proz. steigt. Das Keton geht durch Brom in Chloroformlösung und nachheriges Kochen mit Chinolin in m-Kresol über; mit Phosphorpentachlorid verwandelt es sich unter vorübergehender Bildung eines Dichlorids (II) beim Erwärmen in Tetrahydromonochlortoluol (es siedet bei 76 bis 79° unter 29 mm Druck und bei 160 bis 170° bei gewöhnlichem Druck unter Zersetzung) und daraus durch Brom in Schwefelkohlenstoff und Kochen mit Chinolin in m-Chlortoluol.

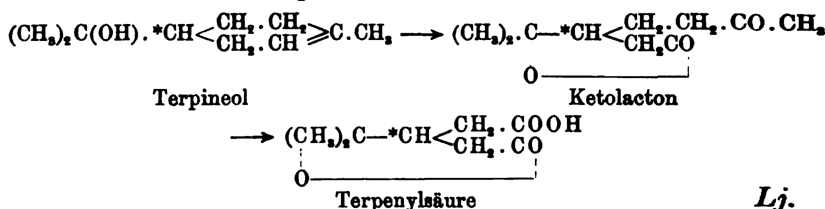
Kühn.

J. Godlewski. Über die Struktur der Terpene und verwandter Verbindungen. XXII. Über das l-Terpenhydrat[3]). — Indem Verfasser auf die Arbeit von Flawitzki[4]) hinweist, in der ein *l-Terpenhydrat* als dicke Flüssigkeit mit $[\alpha]_D = -56,2^0$ beschrieben wird, stellt er letzterem Literaturangaben[5]) über Terpineolpräparate gegenüber, nach denen l-Terpenhydrat einen festen Körper von weit größerem Drehungsvermögen darstellt. Verfasser wiederholt die Versuche obigen Autors und ändert sie dahin ab, daß er die Einwirkungsdauer der alkoholischen H_2SO_4 auf das französische

---

[1]) Ber. 32, 2564—2569. — [2]) Ann. Chem. 289, 345; JB. f. 1896, S. 1526. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 203—208. — [4]) „Über einige Eigenschaften der Terpene und ihre gegenseitigen Beziehungen“ Kasan 1880, S. 105; J. russ. phys.-chem. Ges. 19, 232. — [5]) G. Bouchardat und J. Lafont, Ann. chim. phys. [6] 9, 507; 15, 145; vergl. auch Wallach, Ann. Chem. 246, 236; JB. f. 1886, S. 1232, 1667; f. 1888, S. 886, 2393.

Terpentinöl auf zehn Stunden abkürzt, eine intensivere Mischung und schnellere Lösung durch eine Schüttelmaschine bewirkt und das Reaktionsprodukt in Eis einfließen läßt. Durch fraktionierte Destillation im Vakuum (8 mm) erhält er die Fraktionen 105 bis 106°, 106 bis 107° und 107 bis 109°, von denen namentlich die letzte bei 0° nach dem Einimpfen eines Kristalls des i-Terpineols vollständig auskristallisiert. Nach dem Umkristallisieren aus Äther zeigen die Kristalle den Schmelzp. 34° und die erwartete Zusammensetzung $[\alpha]_D = -95^0\,28'$ bei $e = 21{,}4568$. Um die Strukturisomerie dieses Produkts mit dem i-Terpineol festzustellen, führt es Verfasser durch Oxydation mit $KMnO_4$ ($1^1/_2$ Tle. O auf 1 Tl. Terpineol) und nachherige Behandlung mit CrO_3 in das entsprechende *d-Ketolacton* über und erhält dabei ein optisch-aktives Produkt mit dem Schmelzp. 45 bis 46°; $[\alpha]_D = +55{,}3^0$ bei $e = 2{,}6187$. Zum Vergleich wird auch das von Ertschikowsky[1]) aus l-Terpineol erhaltene Menthantriol der Oxydation unterworfen und ein obigem identisches Ketolacton erhalten. Als Nebenprodukt erhält Verfasser eine Säure, die an die Terpenylsäure erinnert, aber einen weit niedrigeren Schmelzpunkt zeigt und zwar im lufttrockenen Zustande 45 bis 50° (statt 57°) und nach Verlust des Kristallwassers 79 bis 81° (statt 90°). Sie stellt wohl die *optisch aktive Terpenylsäure* dar, die aber nicht näher untersucht wird. Verfasser stellt sich die Bildung der beschriebenen Produkte wie folgt vor:



Lj.

Terpene.

L. Tschugaeff. Über eine neue Methode zur Darstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe[2]). — Alle Methoden zur Darstellung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs aus dem zugehörigen gesättigten Alkohole beruhen auf einer Veresterung und

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 28, 132; JB. f. 1896, S. 186, 1578. — [2]) Ber. 32, 3332—3335.

nachträglicher Abspaltung eines Säurerestes. Hierbei treten leicht Umlagerungen ein, namentlich bei den labilen Verbindungen der Terpenreihe. Die neue Methode des Verfassers vermeidet diesen Übelstand; sie beruht auf der Spaltung, welche die *Xanthogensäureester* der zu untersuchenden Alkohole bei der trockenen Destillation erleiden: 1. $RS{-}CS{-}O{-}C_nH_{2m-1} = C_nH_{2m-2} + CSO + RSH$. Es entsteht ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, C_nH_{2m-2}, welcher durch Destillation, event. über metallischem Natrium, von den schwefelhaltigen Nebenprodukten leicht zu befreien ist. Teilweise tritt auch die Nebenreaktion ein: $RS{-}CS{-}O{-}C_nH_{2m-1} = C_nH_{m-2} + CS_2 + ROH$. — Auch die *Dixanthogenverbindungen* liefern, wenn auch in schlechterer Ausbeute, bei der Zersetzung ungesättigte Kohlenwasserstoffe: $C_nH_{2m-1}O.CS{-}S{-}S{-}CS{-}OC_nH_{2m-1} = C_nH_{2m-2} + C_nH_{2m-1}OH + CSO + CS_2 + S$. Da bei diesen Reaktionen saure Agenzien vermieden werden, so sind Umlagerungen so gut wie ausgeschlossen, wie an dem Übergange von *Menthol* zu *Menthen* praktisch gezeigt wird. *Menthylxanthogennatrium*, aus welchem sämtliche Menthylxanthogenverbindungen leicht erhältlich sind, wird aus einer Lösung von Natrium in einer Toluollösung von Menthol und Schwefelkohlenstoff gewonnen; mit Jodmethyl erhält man daraus den *Methylester* (schöne, farblose Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 39°), welcher, trocken destilliert, als Hauptprodukte Methylmercaptan und Menthen liefert; dieses wurde durch mehrmaliges Destillieren über Natrium sehr rein erhalten. Siedep. 167 bis 167,5°, spez. Gew. 0,8131 bei 20°; sein Drehungsvermögen wurde gefunden + 114,77° und + 116,06°, während die bisherigen Menthene verschiedener Darstellungen nur Drehungen von 0 bis + 60° zeigten. Die Nitrosylverbindung (Schmelzp. 127°) zeigt in Benzollösung ($c = 3{,}260$) eine Drehung + 242,5°. Ein aus der Dixanthogenverbindung gewonnenes Menthen zeigte den Siedep. 167 bis 168° und die Drehung + 111,56°. *Kühn.*

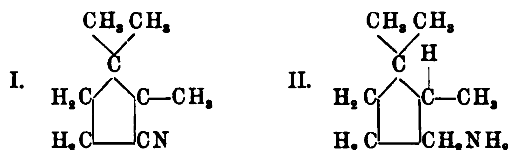
O. Kriewitz. Über Addition von Formaldehyd an einige Terpene[1]. — *Kondensation von Pinen mit Formaldehyd.* 20 g fraktioniertes amerikanisches Terpentinöl (Siedep. 156 bis 159°) wurden mit 4,4 g Paraformaldehyd und 10 g Alkohol zwölf Stunden lang im Druckrohre auf 170 bis 175° erhitzt. Das mit Wasser abgeschiedene, mit Äther extrahierte Öl enthielt neben unverändertem Terpentinöl eine bei 225 bis 240° siedende Fraktion, aus welcher ein bei 232 bis 236° siedender Alkohol, $C_{11}H_{18}O$, von der Dichte $D_{20} = 0{,}961$ isoliert wurde. Ausbeute 15 Proz. Das

[1] Ber. 32, 57—60.

Dihydrochlorid des Alkohols, $C_{11}H_{20}OCl_2$, bildet weiße Blättchen vom Schmelzp. 74° und ist im Gegensatz zu dem stark rechtsdrehenden Alkohol inaktiv. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwerer in Ligroin, gar nicht in Wasser. Das entsprechende *Dihydrobromid* schmilzt bei 77°. Die Acetylverbindung, $C_{13}H_{20}O_2$, bildet eine wasserhelle Flüssigkeit vom Siedep. 252 bis 256°. Die *Benzoylverbindung*, $C_{18}H_{22}O_2$, siedet bei 210 bis 215° (20 mm) und bildet ein dickflüssiges, gelbliches Öl. — *Kondensation von Dipenten mit Formaldehyd.* Die Kondensation, welche in ähnlicher Weise, wie beim Pinen beschrieben, ausgeführt wird, liefert ein bei 242 bis 248° siedendes Öl, das bei 20° die Dichte $D = 0{,}9459$ besitzt, in organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser spurenweise löslich und optisch inaktiv ist. Die entsprechende *Acetylverbindung*, $C_{13}H_{20}O_2$, siedet bei 258 bis 261°. — Das aus *Limonen* gewonnene Kondensationsprodukt siedet bei 246 bis 250°, besitzt die Dichte $D_{20} = 0{,}9568$, ist optisch rechtsdrehend und liefert eine bei 259 bis 263° siedende *Acetylverbindung.* Hervorzuheben ist, daß alle drei erhaltenen Kondensationsprodukte äußerst hygroskopisch sind. *Btz.*

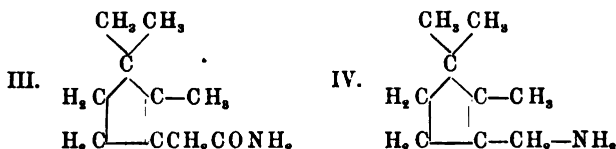
J. E. Marsh. Ist Camphen ungesättigt?[1]) — Camphen ist unter Zugrundelegung der Bredtschen Campherformel eine ungesättigte Verbindung. In Übereinstimmung damit steht die Bildung eines *Glycols*, $C_{10}H_{16}(OH)_2$, durch Einwirkung von Permanganat und die Bildung eines *Dibromids.* Der Beweis ist jedoch damit noch nicht erbracht, da Camphenglycol einen Aldehyd zu bilden vermag, was mit dem Glycolcharakter nicht zu vereinbaren ist. Die Oxydation mit Permanganat geht relativ langsam von statten und die Einwirkung von Brom verläuft vielleicht nicht nur unter Addition, sondern auch unter Substitution. Die Anwesenheit eines Trimethylenringes oder eines anderen Ringsystemes ist nicht ausgeschlossen. *Btz.*

E. E. Blaise und G. Blank. Über die Amidocampholene[2]). — Durch Reduktion von Isolauronnitril I erhielt Blanc Dihydroamidocampholen II.



[1]) Chem. News 79, 103—104. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 21, 973—978; Compt. rend. 129, 106—108.

Wenn die Beziehungen zwischen der Isolauronsäure und β-Campholen richtig sind, muß das dem Dihydrocampholen entsprechende Amidocampholen IV durch Einwirkung von Kaliumhypobromit auf β-Campholenamid III entstehen.



Reduktion von α- und β-Campholenamid führen zu bimolekularen Basen, nicht zu Dihydrocampholenamid, letzteres wurde durch Reduktion von Campheroxim erhalten. Durch Oxydation der α-Verbindung wurde *α-Amidocampholen* erhalten; es besitzt ammoniakalischen Geruch, siedet bei 185°, seine Dichte beträgt 0,8795 (15°); $n_D = 1,4797$, Molekularrefraktion $N_D = 44,88$ (berechnet 45,23). Das *Chlorhydrat* kristallisiert in kleinen Prismen und schmilzt bei 253°. Das *Platinat* wurde dargestellt, ebenso das *Pikrat*, Schmelzp. 219°, die *Oxamidverbindung*, Schmelzp. 131°, und das *Urethan*, Schmelzp. 119 bis 120°. Das *β-Amidocampholen* ist dem α-Amidocampholen sehr ähnlich, siedet ebenfalls bei 185°, $d = 0,8778$ (15°). Molekularrefraktion $N_D = 44,83$ (berechnet 45,23). Das *Chlorhydrat* schmilzt bei 194 bis 195°; *Platinat*, *Pikrat*, Schmelzp. 228 bis 229° unter Zersetzung, *Oxamid*, Schmelzp. 111 bis 112°, und *Urethan*, Schmelzp. 108 bis 109°, wurden dargestellt. *Btz.*

Georg Wagner und Kasimir Slawinsky. Zur Konstitution des Pinens [1]). — Bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf französisches Terpentinöl vom Siedep. 155 bis 156° wurden folgende Produkte erhalten. 1. *Pinoloxyd*, 2. *Sobrerytrit*, 3. *Chlorhydrin*, Schmelzp. 131 bis 132°, 4. *Chlorhydrin (B)*, 5. *Nopinolglycol*, 6. *ungesättigte Verbindungen*. 1. *cis-Pinoloxyd*, $C_{10}H_{16}O_2$, wurde durch Fraktionieren der öligen Anteile des Einwirkungsproduktes von unterchloriger Säure im Vakuum erhalten; es bildet eine angenehm riechende Flüssigkeit, welche unter Atmosphärendruck bei 206 bis 208° siedet, im Vakuum von 16 mm bei 92 bis 93° übergeht. Durch angesäuertes Wasser wird dieser Körper zu einem *α-Glycol*, $C_{10}H_{18}O_3$, vom Schmelzp. 124° hydriert, welches seinerseits durch den bei 97° schmelzenden *Essigester* und die durch Oxydation mit Permanganat aus ihm erhaltene *Terpenylsäure* charakterisiert wird. Wie eingehender gezeigt wird, ent-

[1]) Ber. 32, 2064—2083; vergl. auch JB. f. 1898, S. 2087 f.

spricht dieses dem bereits von Wallach aus Pinolbromid dargestellten Glycol, ist aber verschieden von dem durch Oxydation des Pinols durch Permanganat erhaltenen *cis-trans-Glycol.* — 2. *cis-Sobrerytrit* (Menthan-1, 2, 6, 8-tetrol), $C_{20}H_{20}O_4$, scheidet sich bei der erwähnten Unterchlorigsäurereaktion als festes Produkt nach dem Ausäthern aus dem Äther ab. Die Verbindung schmeckt süß, ist optisch inaktiv, schmilzt bei 193 bis 194° und liefert bei der Oxydation Terpenylsäure und Essigsäure. In ganz ähnlicher Weise wie bei der soeben erwähnten Verbindung unterscheidet sie sich von der cis-trans-Verbindung, die mit Permanganat aus inaktivem Sobrerol entsteht. — 3. *cis-Pinolglycol-2-Chlorhydrin*, $C_{10}H_{17}O_2Cl$, kristallisiert aus Essigester in rhombischen Kristallen vom Schmelzp. 131 bis 132° und siedet bei 138 bis 140° (30 mm). Über die optisch isomeren Chlorhydrine ist an anderer Stelle berichtet[1]). Das Chlorhydrin ist gegen Permanganat und auch gegen Kalilauge verhältnismäßig sehr beständig. Durch letzteres Reagens wird es nach längerer Zeit in Pinoloxyd und cis-Pinolglycol übergeführt. Durch Zinkstaub und Alkohol wird unter Eliminierung von Cl und OH nur Pinol als einziges Produkt gebildet. Dieses Pinol unterscheidet sich von dem gewöhnlichen dadurch, daß es ein neues, bei 73 bis 74,5° schmelzendes Pinolglycol liefert, welches optisch rechtsdrehend ist. Es wird als *d-cis-trans-Pinolglycol* bezeichnet. Bei der Oxydation liefert das Glycol neben Essigsäure Terpenylsäure und Terebinsäure. Als unmittelbares Anlagerungsprodukt von unterchloriger Säure an Pinen erwies sich das *cis-Menthan-1, 2-dichlor-6, 8-diol*, $C_{10}H_{18}O_2Cl_2$, welches erhalten wurde, wenn man das Reaktionsgemisch unter Vermeidung jeder Erwärmung mit Soda neutralisierte, ausätherte und das aus dem Äther hinterbleibende Öl zur Kristallisation brachte. Der Körper kristallisiert aus Äther und schmilzt bei 136 bis 137°. Durch Alkali wird das Dichlorhydrin zu einem noch nicht weiter untersuchten *Chlorhydrin B* entchlort. Durch Zinkstaub und Alkohol erhält man Limonen und inaktives Sobrerol. Im Anschluß hieran besprechen die Verfasser die Formeln der vier isomeren Dichlorhydrine, welche aus Pinen entstehen und diskutieren eingehend die Pinenformel. Das letzte Einwirkungsprodukt von unterchloriger Säure auf französisches Terpentinöl ist das *Nopinolglycol*, $C_{10}H_{18}O_3$, welches aus Äther in schönen, bei 126 bis 127° schmelzenden Prismen kristallisiert. Entsprechend seinen Oxydationsprodukten (Ameisensäure und einem bei weiterer

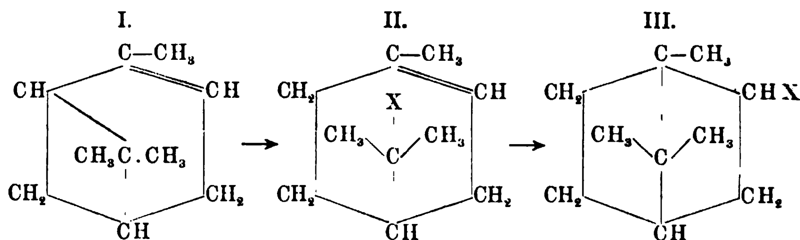
[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 675; JB. f. 1898, S. 2087.

Oxydation Terpenylsäure und Terebinsäure liefernden Sirup) leiten die Verfasser dieses Glycol von einem isomeren Pinen ab. *Btz.*

Georg Wagner und W. Brickner. Über die Beziehung der Pinenhaloidhydrate zu den Haloidanhydriden des Borneols [1]). — Verfasser beleuchten die noch unklare Stellung des *Pinenhydrochlorids* (bekannt als künstlicher Campher) zu den anderen campherbildenden Chloriden: Camphenhydrochlorid, Isobornylchlorid und dem sogenannten Bornylchlorid und kommen zu folgenden Ergebnissen: 1. Es existieren nur je zwei camphenliefernde Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}X$ ($X = Cl, Br, J$), nämlich die Haloidanhydride des Isoborneols und die Haloidanhydride des Borneols. 2. Die Haloidanhydride des Isoborneols lassen sich sowohl aus Isoborneol mittels Phosphorchlorid und der Haloidwasserstoffsäuren, wie auch durch Anlagerung der letzteren an Camphen darstellen. 3. Die als Pinenhaloidhydrate bezeichneten Verbindungen sind keine direkten Abkömmlinge des Pinens, sondern die Haloidanhydride des Borneols. 4. Das bisher für Bornylchlorid angesprochene Einwirkungsprodukt von Phosphorpentachlorid auf Borneol ist ein Gemenge von viel Isobornylchlorid mit einer geringen Menge des eigentlichen Bornylchlorids. Gleiches gilt von dem festen Chlorid, welches beim Erhitzen von Borneol mit rauchender Salzsäure auf 100° erhalten wird. 5. Bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Borneol entsteht, neben einer anderen jodhaltigen Verbindung und vielleicht neben Isobornyljodid vorwiegend Bornyljodid. 6. Bornyljodid läßt sich durch Silberacetat und Essigsäure in den Essigester des Terpineols umwandeln. 7. Die Campherformel muß also zu der Terpineolformel in einfacher Beziehung stehen; dies spricht für die Bredtsche Campherformel. — *Experimentelles.* Wird das aus reinem Borneol (Schmelzp. 204 bis 204,5°) mit Chlorphosphor nach Wallach gewonnene Chlorid (Schmelzp. 158°) mit alkoholischer Kalilauge zwölf Stunden gekocht, so geht der größte Teil in Camphen über (Schmelzp. 50 bis 50,5°, Siedep. 158 bis 159°), ist also *Isobornylchlorid*; unangegriffen bleibt hierbei eine geringe Menge Pinenchlorhydrat, welches sich aber nicht rein abscheiden läßt. Der umgekehrte Versuch, Pinenchlorhydrat in Borneol zu verwandeln, führte beim Erhitzen mit Kaliumacetat und Eisessig bei 250° unter Druck, besser mit Silberacetat und Eisessig im Wasserbade, zu einem Gemenge von Camphen und Isobornylacetat; letzteres hat sich sekundär aus Essigsäure und dem zuerst entstandenen

[1]) Ber. 32, 2302—2325.

Camphen gebildet. Das Acetat des Borneols konnte hierbei nicht erhalten werden. *Pinenjodhydrat*, $C_{10}H_{17}J$, wurde durch Sättigen von französischem Terpentinöl (Siedep. 155 bis 156,5°) mit trockener Jodwasserstoffsäure im Eiskochsalzgemisch erhalten; es schmilzt bei — 3° und siedet unter 15 mm Druck bei 118 bis 119°; sein spezifisches Gewicht beträgt 1,4635 bei 20°, sein Drehungsvermögen — 32° 40′. Es hält sich bei Lichtabschluß jahrelang ohne Farbenänderung. Mit alkoholischer Kalilauge gekocht, geht es in Camphen über. Beim Erhitzen mit Silberacetat und Essigsäure entsteht vorwiegend Camphen und Isobornylacetat, daneben Terpineolacetat und Dipenten. *Bornyljodid*, $C_{10}H_{17}J$, durch Sättigen von feuchtem Borneol mit Jodwasserstoffsäure bei 100° dargestellt, zeigte sich bis auf die optische Inaktivität und den niedrigeren, wahrscheinlich durch Bornyläthyläther herabgedrückten Schmelzp. — 13° *identisch* mit Pinenjodhydrat. *Isobornyljodid* wird in der gleichen Weise wie Bornyljodid aus reinem Isoborneol (Schmelzp. 212°) gewonnen. Es bildet ein schweres Öl und wird durch alkoholisches Kali schon bei Zimmertemperatur in Camphen übergeführt. — Die Bildung der Bornylhaloidanhydride aus Pinen (I) erfolgt nicht durch eine einfache Anlagerung von Halogenwasserstoff an die Äthylenbindung des Terpens, sondern sie kommt unter Atomumlagerung zustande, und zwar wird in der ersten Phase der Vierring gesprengt unter Entstehung der Ester oder Haloidanhydride des optisch aktiven Δ^1-Menthen-8-ols (II); diese können entweder das addierte Säuremolekül wieder abspalten und in Limonen übergehen oder ein zweites Säuremolekül unter Bildung von Terpinhaloidanhydriden addieren oder endlich durch innere Kondensation zu einem Derivat des Borneols (III) führen.



Aus obiger Entstehungsweise leitet sich für das Hydroxyl und Methyl im Borneol die cis-trans-Stellung ab. Zum Schluß wird erklärt, warum aus l-Bornyljodid sich inaktives Bornylacetat gebildet hat, während aus optisch aktivem Pinen auch optisch aktives Terpineolacetat entsteht. *Kühn.*

J. H. Long. Über die optische Drehung von Pinenchlorhydrat[1]). — Bei der Darstellung des *Pinenchlorhydrates* durch Einleiten von trockener Salzsäure in fraktioniertes Terpentinöl wird am besten eine Temperatur von 30° innegehalten. Auf das Drehungsvermögen ist die Temperatur, bei der die Chlorhydratbildung vor sich geht, ohne Einfluß. Das Öl einer jeden Pinusart enthält ohne Zweifel d- und l-Pinen. Gewöhnlich überwiegt d-Pinen, in der Sprossenfichte ist l-Pinen vorherrschend. Die Trennung der optischen Antipoden gelingt weder durch fraktionierte Destillation, noch durch fraktionierte Kristallisation des salzsauren Salzes. Die Schwankungen im Drehungsvermögen frisch destillierter Öle ($[\alpha]_D$ von — 36,6° bis — 42,5°) beruhen auf der Gegenwart von d- und l-Pinen. Das Drehungsvermögen von l-Pinen wird durch die Einwirkung von Salzsäure erhöht. Ein l-Pinen vom Siedep. 156 bis 157° und dem Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 17,11°$ ergab Chlorhydrate mit der Drehung $[\alpha]_D = — 18,29°$, 18,46° und 18,21° (20 g in 100 ccm Benzol oder Alkohol). Die von Pesci[2]) und von Wallach und Conrady[3]) beobachtete Inaktivität der Chlorhydrate aus amerikanischen d-Ölen erklärt sich, wenn man annimmt, daß bei der Einwirkung von Salzsäure auf d-Pinen ein Chlorhydrat von gleicher oder etwas geringerer Drehung entsteht. Der Schmelzpunkt des Chlorhydrates liegt bei 131°, entgegen der Angabe Pescis von 125°. *Kühn.*

A. Fock. Über das kristallographische Verhalten der optisch aktiven Körper und ihrer racemischen Verbindungen[4]). — *d-* und *l-Pinonsäure* kristallisieren tetragonal. Kristallographisch sind die Formen genau die gleichen. Da indessen die Lösungen der optischen Antipoden verschieden starke Drehung zeigten, so scheinen die Antipoden untereinander oder mit der monoklin kristallisierenden, racemischen Säure wie isomorphe Körper in wechselnden Mengen zu homogenen Mischkristallen zusammen zu kristallisieren. *Gthr.*

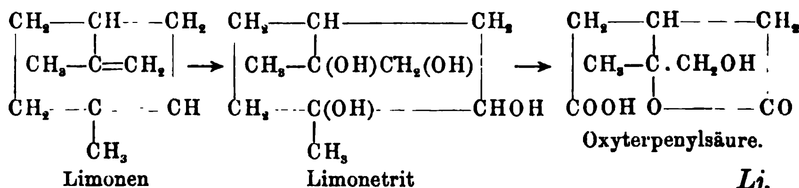
J. Godlewski und K. Roshanowitz. Über die Struktur der Terpene und verwandter Verbindungen. XXIV. Limonen aus Limonenbromür[5]). — Um die Eigenschaften des reinen *d-Limonens*, die von verschiedenen Autoren sehr verschieden angegeben werden, und zugleich auch das Verhalten der cyklischen Bromüre mit 2 Br-At. in α-Stellung gegen Zinkstaub in alkoholischer Lösung

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 637—642. — [2]) Gazz. chim. ital. 18, 219; JB. f. 1888, S. 899. — [3]) Ann. Chem. 252, 141; JB. f. 1889, S. 735. — [4]) Chem. Centr. 70, II, 749. — [5]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 209—211.

festzustellen, stellten Verfasser sich Limonenbromür aus Carven (von Schimmel und Co., Siedep. 177 bis 178°) nach einem von den Verfassern für das Camphen ausgearbeiteten Verfahren [1]) dar. Das erhaltene Produkt wird aus Essigäther umkristallisiert, und die geruchlosen Kristalle zeigen den Schmelzp. 104°. Zur alkoholischen Lösung des Bromürs wird Zinkstaub (doppelt so viel, als nach der Theorie erforderlich) auf einmal unter Eiskühlung zugegeben. Der Alkohol muß etwas Wasser enthalten, da sonst die Reaktion nicht vor sich geht. Nach achtstündigem Stehen wird das Öl nach Zusatz von Soda mit Wasserdampf übergetrieben, vom Wasser getrennt, mit Pottasche getrocknet und über Natrium abdestilliert. Ausbeute 93 Proz. Siedep. 177°, sehr konstant. Frisch bereitetes Limonen ist eine farblose, bewegliche, nach Apfelsinen riechende Flüssigkeit. $d_0^0 = 0{,}8585$, $d_{20}^{20} = 0{,}8441$, $[\alpha]_D = +\,125^0\,36'$. Durch Bromieren wird das Bromür vom Schmelzp. 104° wieder gewonnen. *Lj.*

J. Godlewski. Über die Struktur der Terpene und verwandter Verbindungen. XXV. Zur Struktur des Limonens [2]). — Um den Zweifel darüber zu beseitigen, ob die Bildung von *Oxyterpenylsäure* aus Limonen nicht vielleicht einer geringen Beimengung von Carvon zu dem letzteren zuzuschreiben ist, geht Verfasser von einem absolut carvonfreiem Limonen aus Apfelsinenschalen der Firma Schimmel u. Co. aus und erhält durch Oxydation mit $KMnO_4$ wiederum obige Säure in recht geringer Ausbeute, die der von Best [3]) aus Carvon erhaltenen vollkommen identisch ist. Schmelzp. 174,5°. Auch das Dilakton wird dargestellt und analysiert. Schmelzp. 129 bis 130°. Nach dem Erwärmen mit KOH und Zersetzen mit H_2SO_4 kristallisiert aus Äther wieder die Oxyterpenylsäure vom Schmelzp. 174,5 bis 175,5°. Verfasser erklärt ihre Bildung durch folgende Formeln:

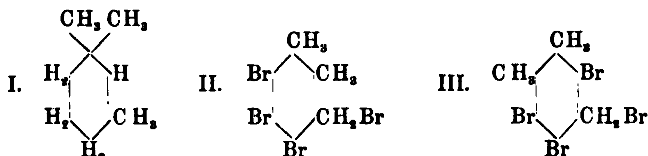


Lj.

Adolf Baeyer. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe. XXIV. Mitteilung. Adolf Baeyer und Victor Villiger. Über

[1]) Warschauer Naturforscher-Gesellschaft 1897. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 211—213. — [3]) Ber. 27, 1218; JB. f. 1894, S. 1003.

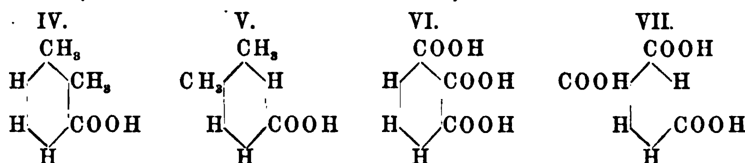
die erschöpfende Bromierung von Isogerianolen und Ionen[1]). — Limonen und Sylvestren wurden früher durch die Methode der erschöpfenden Bromierung in aromatische Kohlenwasserstoffe (p- und m-Cymol) übergeführt; auch das Euterpen[2]) ließ sich nach dieser Methode in ein Benzolderivat — Äthylxylol — verwandeln, obwohl es an *einem* Ringkohlenstoff *zwei* Methyle gebunden hält. Die Bromierung bewirkt also nicht nur eine Dehydrierung, sondern auch eine Wanderung von Methylgruppen. Zum näheren Studium dieser Reaktion an Verbindungen mit sicher ermittelter Konstitution wurden Tiemanns Isogeraniolen und Ionen (beide enthalten einen hydrierten Sechsring mit einer gem. Dimethylgruppe, das Ionen außerdem noch einen zweiten Sechsring) der erschöpfenden Bromierung unterworfen. Das Isogerianolen wurde hierbei in ein Benzol-, das Ionen in ein Naphtalinderivat übergeführt. Die gem. Dimethylgruppe verwandelt sich in zwei getrennte, in Orthostellung befindliche Methyle. Von den vier Bromatomen der gebildeten Bromide stehen drei im Kern und eines in einem Methyl. Da das wandernde Methyl nicht bromiert wird, so scheint die Wanderung auf einer vorübergehenden Bildung eines Trimethylenringes zu beruhen, welcher bekanntlich durch Bromwasserstoff leichter als durch Brom gesprengt wird. Wenn man dann noch annimmt, daß das Brom dabei in den Kern tritt, so erklärt sich das Intaktbleiben des wandernden Methyls zur Genüge. I. *Umwandlung des Isogerianolens in Trimethylbenzolderivate.* Wird eine Mischung von gleichen Teilen Isogerianolen (I) und Eisessig unter Eiskühlung mit der fünffachen Menge Eisessig-Bromwasserstoff versetzt, so erhält man ein öliges Hydrobromid, welches durch Behandeln mit 10 Tln. Brom und $^1/_{10}$ Tl. Jod nach zehntägigem Stehen in ein kristallinisches Gemenge zweier tetrabromierter Trimethylbenzole (II und III) übergeht.



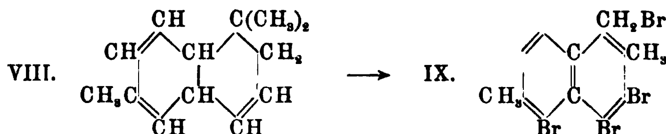
Das Gemisch bildet lange Nadeln aus Essigester vom Schmelzp. 137 bis 139°; es ist schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Benzol und Chloroform. Durch Silberacetat und Eisessig wurde

[1]) Ber. 32, 2429—2447. — [2]) Ber. 31, 2067; JB. f. 1898, S. 2084.

das Gemenge der entsprechenden Acetate (Blätter und Nadeln) gebildet, welches, mit alkoholischem Kali verseift, in die zugehörigen Alkohole (lange Prismen aus Essigester; Schmelzp. 227 bis 228,5°) überging. Das Gemisch derselben wurde mit Natriumamalgam und Alkohol entbromt, mit der Beckmannschen Chromsäuremischung zu den Aldehyden und mit Permanganat zu den einbasischen Säuren, *α-Hemimellithylsäure* (IV) und *Paraxylylsäure* (V), oxydiert, welche im Dampfstrom abgetrieben wurden; nicht flüchtig war eine in Nadeln kristallisierende, anscheinend zweibasische Säure. Die beiden Monocarbonsäuren wurden mittels ihrer Baryumsalze getrennt und durch die Analyse und Schmelzpunkte (IV: 144° und V: 163 bis 165°) identifiziert.



Säure IV und V wurden durch Permanganat bezw. in *Hemimellithsäure* (VI) (Schmelzp. 194 bis 196°) und *Trimellithsäure* (VII) übergeführt. Aus den Formeln der Säuren IV und V geht die Konstitution der beiden Tetrabromide und daraus die doppelte Wanderung des Methyls der gem. Dimethylgruppe in je eine der beiden möglichen o-Stellungen unter Bildung von *Hemimellithol-* bezw. *Pseudocumolderivaten* hervor. II. *Umwandlung des Ionens in 1, 2, 6-Trimethylnaphtalin.*



Aus Ionen (VIII) entsteht durch Eisessig-Bromwasserstoff und darauf folgende Behandlung mit Brom und etwas Jod das *Tetrabromderivat des Trimethylnaphtalins* (IX), welches, anscheinend nicht ganz einheitlich, aus Xylol in flachen Prismen vom Schmelzp. 217 bis 220° kristallisiert und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sich wenig löst. Mit Silberacetat in Nitrobenzol-Eisessiglösung bildet sich daraus das *Acetat* des *1-Methylol-2,6-dimethyltribromnaphtalins* (lange, verfilzte Nadeln aus Chloroform-Alkohol vom Schmelzp. 181 bis 183°), während man durch Na und Alkohol in Chinolinlösung daraus den *Äthyläther* des 1-Methylol-2,6-dimethyltribromnaphtalins erhält (derbe Spieße aus Essigester vom Schmelzp.

141 bis 142°). Aus genanntem Acetat wurde durch methylalkoholisches Kali (1:2) der *zugehörige Alkohol* (konzentrisch gruppierte Nädelchen aus Chloroform-Alkohol vom Schmelzp. 230 bis 231°) und hieraus durch Chromsäure in Xylol-Eisessiglösung der entsprechende *Aldehyd* (Nadeln aus Benzol vom Schmelzp. 200 bis 204°) gewonnen; letzterer ging beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure in *2, 6-Dimethyltribrom-α-naphtoësäure* über (warzenförmige Kristalle aus Alkohol vom Schmelzp. 244 bis 245,5°). Von der Säure wurde über das Säurechlorid der Äthyläther dargestellt (Schmelzp. 138 bis 142°). Durch Entbromung mit 3 proz. Na-Amalgam ging sie in *2, 6-Dimethyl-α-naphtoësäure* über (flache Prismen aus heißem Benzol vom Schmelzp. 168 bis 171°), von welcher ein Silber-, Baryum-, Magnesium-, Cadmium-, Blei- und ein schwer lösliches, charakteristisches Kaliumsalz dargestellt wurden. Durch Erhitzen der Säure mit Salzsäure auf 200° wurde *2-6-Dimethylnaphtalin* (große Blätter aus Alkohol vom Schmelzp. 110 bis 111° und Orangeblütengeruch) gewonnen. Das Pikrat (aus Alkohol) schmilzt bei 142 bis 143°. Der Versuch, hieraus eine Methylnaphtoësäure zu gewinnen, mißlang; durch Natriumbichromat in Eisessig erhielten Verfasser aber daraus *2, 6-Dimethyl-α-naphtochinon* (gelbe Prismen aus Essigester vom Schmelzp. 137 bis 138°), welches durch wässeriges Permanganat in Trimellithsäure (siehe VII) verwandelt wurde. *1-Methylol-2, 6-dimethylnaphtalin* wurde aus 2, 6-Dimethyltribromnaphtalinmethylolacetat durch 3 proz. Natriumamalgam erhalten (Nadeln aus Äther-Ligroin vom Schmelzp. 76 bis 79°); das Pikrat bildet orangegelbe Nadeln vom unscharfen Schmelzp. 83°. Durch Permanganat ging der Alkohol in 2, 6-Dimethyl-α-naphtoësäure und durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure in *1-Brommethyl-2, 6-dimethylnaphtalin* über (Blätter aus Benzol-Ligroin vom Schmelzp. 107 bis 108,5°), welches durch Zinkstaub und alkoholische Salzsäure unter Eiskühlung in *1, 2, 6-Trimethylnaphtalin* verwandelt wurde; im Dampfstrome abgetrieben, destillierte es unter 15 mm Druck bei 154 bis 156° als ein nach Orangeblüten riechendes Öl. Das Pikrat schmilzt bei 122 bis 123°. Durch Salpetersäure und Brom verharzt der Kohlenwasserstoff. *Kühn.*

Oswald Schreiner u. Edward Kremers. Nitrosoderivate von Caryophyllen und Cadinen und deren Beitrag zur Charakterisierung und Klassifizierung der Sesquiterpene[1]). — *Caryophyllen* aus Nelkenöl hat den Siedep. 136 bis 137° (20 mm), das

[1]) Pharm. Arch. 2, 273—292, 293—300; vergl. JB. f. 1898, S. 2090.

spez. Gew. 0,9034 (20°), den Brechungsindex $n_D = 1{,}50024$ und die spezifische Drehung $[\alpha]_D = -8{,}89°$ (20°). Sein *Nitrosit*, $C_{15}H_{24}N_2O_3$, blaue Nadeln vom Schmelzp. 106 bis 108° (aus Alkohol 113°), hat die spezifische Drehung $[\alpha]_D = +102{,}95°$, sein *Nitrolbenzylamin* schmilzt bei 167°. In Benzollösung wird Caryophyllennitrosit durch die Einwirkung des direkten Sonnenlichtes, besonders dessen gelbe und orange Strahlen, unter Stickstoffentwickelung in *β-Caryophyllennitrosit*, weiße, in Benzol und Alkohol unlösliche Kristalle vom Schmelzp. 146 bis 148° übergeführt. In alkoholischer Lösung entsteht das in Alkohol und Benzol leicht lösliche *α-Caryophyllennitrosit*, $C_{15}H_{24}N_2O_3$, vom Schmelzp. 113 bis 114°. *Caryophyllennitrosochlorid*, wahrscheinlich eine Bisnitrosoverbindung, stellt weiße Kristalle vom Schmelzp. 158° dar und gibt mit Benzylamin *α-Caryophyllennitrolbenzylamin* vom Schmelzp. 167° und *β-Caryophyllennitrolbenzylamin* vom Schmelzp. 128°, mit Anilin jedoch keine Verbindung. *Caryophyllennitrosat* (Schmelzp. 148 bis 149°) gibt mit Benzylamin *β-Caryophyllennitrolbenzylamin* vom Schmelzp. 128°. Das kristallisierte *Caryophyllenchlorhydrat* (Schmelzp. 69 bis 70°), das bei starkem Abkühlen eines Gemisches des flüssigen Chlorhydrates mit Alkohol entsteht, regeneriert Caryophyllen. Von den Derivaten des aus *Cadinendichlorhydrat* (Schmelzp. 117 bis 118°) dargestellten Cadinens werden beschrieben: *Cadinennitrosat*, ein weißes, in kaltem Alkohol wenig, in heißem Alkohol und Benzol leichter lösliches Kristallpulver vom Schmelzp. 105 bis 110°, und *Cadinennitrosochlorid*, ein weißes Kristallpulver vom Schmelzp. 93 bis 94°. *Gthr.*

Ätherische Öle. Kautschuk.

Eugen Mirau und Fritz Schwarz in Berlin. Verfahren zur Gewinnung von Blütenduft. [D. R.-P. Nr. 104907] [1]. — Die an die Luft abgegebenen *Duftstoffe* der lebenden, an der Pflanze sitzenden Blüten werden abgesaugt und aus der Luft durch eines der bekannten Absorptionsverfahren, wie Enfleurage, gewonnen. *Sd.*

Schimmel u. Co. Über ätherische Öle [2]. — Das *Canangaöl* aus Samavang auf Java aus grünen Blüten unterscheidet sich in seinen Konstanten kaum von anderen Canangaölen. Das von gelben Blüten herstammende enthält etwa 12 Proz. Eugenol. —

[1]) Patentbl. 20, 776. — [2]) Geschäftsbericht April 1899; vergl. auch JB. f. 1898, S. 2093 ff.

Bei einem untersuchten *Cognaköl* läßt die niedrige Dichte und die hohe Esterzahl auf einen Zusatz von künstlichem Cognaköl schließen. — *Eucalyptusöle.* In Eucalyptus macrorrhyncha ist ein rötlichbraunes, angenehm riechendes Öl enthalten, das Spuren Phellandren, 53,2 Proz. Cineol und reichliche Mengen Eudesmol enthält. Das Öl von Eucalyptus capitellata ist dunkelrot und enthält neben Spuren von Phellandren wenig Eudesmol und 38,4 Proz. Cineol. Im Öl von Eucalyptus eugenioides sind 28,4 bis 31,4 Proz. Cineol enthalten. Das Öl von dextropinea und lavopinea enthält viel Pinen. — *Heracleumol* aus Heracleum sphondylium enthält Oktylalkohol. — *Jasmin.* Die Ausführungen von Hesse und Müller werden bestätigt. — *Jorandiblätteröl* enthält einen olefinischen Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 28 bis 29°. — *Orangenblütenöl.* Das Öl enthält Anthranilsäuremethylester. — *Rosenholzöl* wird durch Destillation des Holzes von Convolvulus scopavius erhalten. — Das durch Einwirkung von Phtalsäure aus ostindischem *Sandelholzöl* gewonnene *Santalol* ist ein Gemenge zweier Sesquiterpenalkohole. — *Thymianöl.* Aus dem Schmelzpunkt des Nitrosochlorids allein kann nicht, wie Labbé es tut, auf die Gegenwart oder Abwesenheit von Pinen geschlossen werden. — *Vetiveröl* enthält Palmitinsäure. — Ätherisches Öl aus den Wurzelstöcken von Alpinia malaccensis ist ein farbloses, angenehm riechendes Öl, das beim Abkühlen unter Ausscheidung von Zimtsäuremethylester erstarrt. *Op.*

Schimmel u. Co. Ätherische Öle [1]. — Der Geschäftsbericht enthält die Besprechung folgender Öle: *Citronellöl.* Von den im Handel vorkommenden zwei Sorten ist die gewöhnliche, „Lana Batu“, geraniol- und citronellalärmer, während die feinere, „Maha pangiri“, reicher an acetylierbaren Bestandteilen ist. „Lana Batu“ enthält neben Geraniol, Camphen, Dipenten und Limonen zwei Sesquiterpene, etwa 1 Proz. Borneol und Methyleugenol. Citronellal war darin nicht vorhanden. — *Quantitative Bestimmung von Geraniol im Citronellöl.* Durch Acetylierung und Verseifung des rohen Citronellöls werden Geraniol und Citronellal zusammen bestimmt, indem letzteres in Isopulegolacetat verwandelt wird. Die Alleinbestimmung von Geraniol geschieht mittels Phtalsäureanhydrid. — *Kümmelöl.* Das Destillationswasser enthält neben Methylalkohol und Furfurol wahrscheinlich Diacetyl. — Auch im Destillationswasser von *Moschuskörneröl* ist Furfurol enthalten. — Das *Nigellaöl* enthält 0,9 Proz. Damascenin. — Gadamers

[1] Geschäftsbericht Oktober 1899.

Forderung, daß das *Senföl* zu pharmazeutischen Zwecken 30 Proz. S enthalten soll, verteuert das Produkt unnötig. Bei der Schwefelbestimmung ist zu beachten, daß Senföl stets etwas Schwefelkohlenstoff enthält. — Das Öl von Viola tricolor enthält hauptsächlich Salicylsäuremethylester. *Op.*

A. Soldaini und E. Berté. Allgemeine Methoden für die Analysen von ätherischen Ölen und besonders von denen der Hesperideen [1]). — Bei der Analyse sollen neben der organoleptischen Prüfung bestimmt werden: Dichte, Rotationsvermögen, Produkte der fraktionierten Destillation, Siedepunkt, Gehalt an Aldehyden und Estern und der feste Rückstand beim Eindampfen auf dem Wasserbade bezw. bei der Destillation unter 20 mm Druck bei 135 bis 136°. Verfasser hat in dieser Weise Citronenöl, Bergamottöl und Pomeranzenöl untersucht und beschreibt zum Schluß die Bestimmung von Citral mittels Kaliumdisulfit und von Linalylacetat mittels 10 ccm halbnormaler alkoholischer Kalilauge durch Verseifung der Essenz oder des Verdampfungsrückstandes. *Op.*

William C. Alpers. Das Öl und die Terpene aus Arabia nudicaulis [2]). — Das durch Extraktion gewonnene Öl, dessen Säurezahl 7,3, Verseifungszahl 192, Jodzahl 106 beträgt, besteht wesentlich aus Trioleïn, $C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$. Das durch Wasserdampfdestillation erhaltene ätherische Öl besteht hauptsächlich aus einem Sesquiterpen, $C_{15}H_{24}$, das Verfasser *Avalien* nennt. Neben dem Avalien sind im Öl noch geringe Mengen eines Sesquiterpenalkohols und wenig *Azulen*, $C_{18}H_{26}O$, vom Siedep. 300° enthalten. *Op.*

Eugène Charabot. Untersuchungen über die fortschreitende Entwickelung des Bergamottöls [3]). — Verfasser untersucht die Bestandteile des Öles aus grünen und reifen Früchten und findet, daß das Verhältnis der freien Säuren beim Reifwerden sich um ein geringes vermindert, daß der Ester sich stark vermehrt, der Gehalt an Linalol kleiner, der der Terpene (Limonen und Dipenten) größer wird, das Verhältnis zwischen Limonen und Dipenten jedoch konstant bleibt. Das Bergapten nimmt bei der Reifung ab. Bei der Entwickelung der Früchte entsteht durch Einwirkung der freien Essigsäure auf Linalol Linalylacetat; gleichzeitig bilden sich durch Dehydratation von Linalol die Terpene Limonen und

---

[1]) Boll. chim. farm. 38, 537—544; Ref. Chem. Centr. 70, II, 849—850; vergl. JB. f. 1898, S. 2098. — [2]) Amer. J. Pharm. 71, 370—378; Ref. Chem. Centr. 70, II. 623. — [3]) Compt. rend. 129, 728—731 und Bull. soc. chim. [3] 21, 1083—1091.

Dipenten. Bei der Entwickelung der Frucht entsteht also hauptsächlich Linalol, beim Reifen derselben der Ester und die Terpene. *Op.*

H. A. Krause in Zittau i. S. Verfahren zur Herstellung eines salbenartigen Präparates, welches die wirksamen Bestandteile der Birkenblätter und des Johanniskrautes enthält. [D. R.-P. Nr. 104631][1]). — Durch Extraktion der jungen, noch halb geschlossenen Birkenblätter mit Alkohol längere Zeit hindurch (ungefähr acht Tage) und Abpressen erhält man einen dunkelgrün gefärbten, harzartigen Auszug, welcher alle wirksamen Bestandteile der Birkenblätter enthält. Andrerseits wird Johanniskraut (während der Blütezeit gesammelt) mit einem Gemisch von Wollfett und Öl bei ungefähr 40° drei Wochen hindurch digeriert. Der zähflüssige, rotbraune Auszug enthält alle wirksamen Bestandteile des Saftes des Johanniskrautes. Durch Mischen gleicher Teile beider Extrakte und Abdestillieren des Alkohols erhält man ein braungrünes, salbenartiges Präparat, welches bei Brandwunden, rauher Haut u. s. w. oder zu Einbalsamierungen Verwendung finden soll. *Sd.*

Cathelineau und Haußer. Untersuchungen über das Cadeöl[2]). — Das aus dem *Cadeöl* mit Amylalkohol extrahierte Produkt läßt sich beim Behandeln mit heißem Wasser in ein in Wasser lösliches und ein unlösliches Produkt trennen. Das unlösliche Produkt bildet eine harzige Substanz, die in der Wärme ammoniakalische Silbernitratlösung reduziert. Bleiacetat fällt es aus seiner alkoholischen Lösung. Das in Wasser lösliche Produkt zeigt schwach alkalische Reaktion und enthält durch Mineralsäuren fällbare organische Natriumverbindungen. Dieser halbflüssige Niederschlag liefert bei der Destillation im Vakuum ein harziges Öl und einen nach Kreosot riechenden phenolartigen Körper vom Schmelzp. 215 bis 250°. Die aus dem Cadeöl mit Amylalkohol extrahierten Produkte sind also harzige Phenoläther, welche durch Wärme zersetzt werden können. *Op.*

E. J. Parry. Cardamomenöl[3]). — Bei der Destillation von Malabar- und Mysore-Cardamomen erhält Verfasser Öle, die sich sehr ähnlich sind. Die ersteren liefern unter gewöhnlichem Druck 1,3, die letzteren 2,6 Proz. dieses Öles. Bei der Destillation zersetzt sich das Öl vollkommen und es gehen freie Säuren — hauptsächlich Essigsäure — über. Bei der Destillation unter

[1]) Patentbl. 20, 718. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 21, 378—380; vergl. JB. f. 1898, S. 2098. — [3]) Pharm. J. 63, 105.

vermindertem Druck gehen Fraktionen von Cineol, Limonen und Terpineol (nur geringe Mengen) über. *Op.*

J. Walther. Beitrag zur Wertbestimmung des Citronenöles[1]. — Zur Wertbestimmung, d. h. zur Bestimmung der Aldehyde Citral und Citronellal im *Citronenöl*, benutzt Verfasser die Überführung der Aldehyde in ihre Oxime. Das Hydroxylaminhydrochlorid wurde in frisch bereiteter alkoholischer Lösung (etwa 1:20 in 80 proz. Alkohol) verwandt und der Gehalt der Lösung nach dem Verdünnen auf 250 ccm in 25 bis 50 ccm mit $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge unter Zuhilfenahme von Methylorange und danach Phenolphtaleïn bestimmt. Eine gleiche Menge obiger konzentrierter Hydroxylaminlösung wird mit einem bestimmten Quantum Citronenöl und absolutem Alkohol versetzt und nach Zusatz von 0,5 bis 1,0 g doppelkohlensaurem Natrium auf dem Wasserbade am Rückflußkühler drei Viertelstunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser auf 250 ccm aufgefüllt und 25 ccm der Lösung mit Methylorange und $^1/_{10}$-Salzsäure bis zur Rosafärbung titriert, dann mit $^1/_{10}$-Natronlauge die Rosafärbung zurücktitriert, Phenolphtaleïn zugesetzt und auf Rosafärbung des Phenolphtaleïns titriert. Die nach dem Phenolphtaleïnzusatz verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_{10}$-Natronlauge werden mit 10 multipliziert und subtrahiert von den Kubikzentimetern Lauge, welche der in Arbeit genommenen Hydroxylaminlösung entsprechen. Die Differenz multipliziert mit 0,0152 bezw. 0,0154 ergibt die gefundene Menge Aldehyd Citral bezw. Citronellal. Der prozentische Gehalt läßt sich leicht berechnen nach den Gleichungen:

$$C = \frac{1{,}52 \, . \, a}{g} \quad \text{oder} \quad C = \frac{1{,}54 \, . \, a}{g}$$

worin a verbrauchte Kubikzentimeter $^1/_{10}$-Normallauge und g das Gewicht des in Arbeit genommenen Öles bedeutet. Auf Grund dieser Methode findet Verfasser die Grenze des Aldehydgehaltes bis 5 Proz., während Schimmel u. Co. bis 7 bis 8 Proz. angeben. Bei der Ausführung der Methode muß die Menge des zugesetzten Bicarbonats möglichst beschränkt und ein mehr als minimaler Überschuß von Salzsäure bei der Neutralisation und Rücktitration des Hydroxylamins vermieden werden. — Vorstehende Methode verwendet auch Verfasser zur Bestimmung von Carvon in Kümmel- und Krauseminzöl. *Op.*

A. S. Mitchell. Citronenextrakt und seine Ersatzmittel[2]. — Verfasser weist auf die Verfälschungen hin, die in dem käuf-

---

[1]) Pharm. Centr.-H. 40, 621—625. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 1132—1136.

lichen Citronenextrakt meist enthalten sind. Die Wertbestimmung dieser Extrakte läßt sich bei Abwesenheit fremder optischer Stoffe mit Hilfe der Drehung der alkoholischen Lösung oder des mit Salzsäure abgeschiedenen Öles feststellen. Als Verfälschungsmittel werden meist l-Citronenöl, Lemongrasöl und Citronellaldehyd benutzt. Künstliche Farbstoffe werden nach Entfernung des Alkohols durch Ausfärben auf Wolle erkannt. *Op.*

J. Gadamer. Über das ätherische Öl von Cochlearia officinalis[1]. — Da Schimmel u. Co. bei der Darstellung des *Löffelkrautöles* bei der Wasserdampfdestillation nur eine Ausbeute von 0,008 Proz. — im Gegensatz zu A. W. Hofmann, der 0,034 Proz. bekam — erhielten, bringt die Firma ein künstliches Präparat in den Handel, das nach den Untersuchungen des Verfassers Isobutylsenföl als Ersatz des im Löffelkrautöl vorhandenen sekundären Butylsenföles enthält und daher für arzneiliche Zwecke nicht geeignet erscheint. Da bei dem Trockenprozeß das Ferment, das vermutlich mit dem im schwarzen und weißen Senfsamen vorkommenden Myrosin identisch ist und aus dem Glucosid das Senföl entwickelt, abgetötet wird, so muß man zu seinem Ersatz zu dem getrockneten Kraut weißes Senfmehl hinzufügen, das kein flüchtiges ätherisches Senföl entwickelt. Es gelingt so, 0,305 Proz. Öl zu erhalten. Will man von frischem Kraut ausgehen, so ist eine weitgehende Zerkleinerung des Krautes notwendig, da sich Glucosid und Ferment wahrscheinlich in verschiedenen Zellen befinden. Das spezifische Gewicht $D^{20^0}_{20^0}$ beträgt 0,94179, der Siedepunkt liegt bei 150 bis 162°, sein Brechungsvermögen ist $n^{22}_D = 1{,}4932$, es ist optisch aktiv und zwar beträgt $\alpha_D = 52{,}3^0$. Das Öl enthält vielleicht Spuren von r-Limonen. Die Gehaltsbestimmung wurde in der Weise vorgenommen, daß eine gewisse Menge, in Alkohol gelöst, mit überschüssiger Silbernitratlösung und Ammoniak versetzt und 24 Stunden stehen gelassen wurde. Nach dem Abfiltrieren und Ansäuern wurde das überschüssige Silbernitrat mit Rhodanammonium zurücktitriert. Den aus dem sekundären Senföl durch Einwirkung von Ammoniak entstehenden *sekundären Butylthioharnstoff*, $C_5H_{12}N_2S$, hat bereits A. W. Hofmann dargestellt. Dieser wegen seiner optischen Aktivität vom Verfasser d-Butylthioharnstoff genannte Körper kristallisiert monoklin. Der Schmelzpunkt liegt bei 136 bis 137°. Sein Drehungsvermögen in alkoholischer Lösung beträgt $\alpha^{20}_D = + 22{,}77$ bis $22{,}93^0$, in wässeriger Lösung $\alpha_D = 30{,}06$ bis $30{,}27^0$. Das dem

[1]) Arch. Pharm. 237, 92–105.

Senföl entsprechende sekundäre Butylamin ist stets inaktiv. Wenn Löffelkrautöl mit dem doppelten Volum Wasser acht bis zehn Stunden hindurch im Druckrohr auf 200° erhitzt wird, so entsteht neben sekundärem Butylamin hauptsächlich Dibutylthioharnstoff, $(NHC_4H_9)_2C{=}S$, vom Schmelzp. 108 bis 110°. Der so erhaltene sekundäre Butylthioharnstoff enthält zwei optisch aktive Butylgruppen, während der durch Einwirkung von sekundärem Butylamin, das racemisch ist, auf Löffelkrautöl entstandene nur eine optisch aktive Butylgruppe enthält. Letzterer schmilzt bei 102 bis 102,5°. Der erstere, den Verfasser *d.d-Dibutylthioharnstoff* nennt, besitzt ein um ungefähr ein Zehntel höheres Drehungsvermögen als der *r.d-Dibutylthioharnstoff*. — *Reaktionsverlauf bei der Einwirkung von Wasser oder Salzsäure auf Senföle.* Beim Erhitzen von Senfölen mit Wasser oder Salzsäure geht die Reaktion nach A. W. Hofmann in der Weise vor sich, daß $R.NCS + H_2O = RNH_2 + COS$; $COS + H_2O = CO_2 + H_2S$ reagiert, also direkt die Bildung einer Aminbase erfolgt. Hiernach hätte nur der d.r-Dibutylthioharnstoff entstehen können, indem das zunächst gebildete Butylamin auf das noch unveränderte Butylsenföl einwirkte. Da aber ein d.d-Dibutylthioharnstoff entstand, so ist derselbe direkt aus 2 Mol. Löffelkraut entstanden nach der Gleichung $2C_4H_9NCS + H_2O = S:C<(NHC_4H_9)_2 + COS$; $COS + H_2O = CO_2 + H_2S$. Beim längeren Erhitzen von d.d-Dibutylthioharnstoff mit Wasser im Druckrohr entsteht sekundäres Butylamin. Es gelang nicht, das inaktive sekundäre Butylamin in einen optisch aktiven Komponenten zu spalten. *Op.*

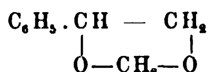
J. Gadamer. Darstellung und Prüfung des Spiritus Cochlearia [1]). — Ein normal bereiteter Spiritus soll im Mittel 0,06 bis 0,07 Proz. sekundäres Butylsenföl enthalten. Als Ausgangsmaterial empfiehlt Verfasser das getrocknete Löffelkraut, von dem 4 Tle. mit 1 Tl. grobgestoßenem weißen Senf und 40 Tln. Wasser drei Stunden in einer gläsernen Retorte stehen gelassen werden; nach Zusatz von 15 Tln. Weingeist wird destilliert, bis 20 Tle. übergegangen sind. Der Gehalt an Senföl wird durch Titration mit Silbernitrat-Rhodanammoniumlösung ermittelt, die Identität des Senföles durch Überführung in die entsprechenden Thioharnstoffe erbracht, die durch den Schmelzpunkt leicht zu identifizieren sind. — Mittels eines Polarisationsapparates kann die Gehalts- und Identitätsprüfung zu einer Operation vereinigt werden, da das natürliche sekundäre Butylsenföl und ebenso der daraus dar-

[1]) Arch. Pharm. 237, 105—110.

gestellte sekundäre Butylthioharnstoff optisch aktiv und zwar rechtsdrehend sind. *Op.*

J. Gadamer. Notiz über Spiritus Cochlearia[1]). — Verfasser teilt mit, daß der *Löffelkrautspiritus* bei der Aufbewahrung allmählich schwächer wird, und zwar infolge seines Verlustes an sekundärem Butylsenföl, der anscheinend durch Oxydation bedingt wird. *Op.*

Albert Verley. Extraktion und Synthese des riechenden Prinzips der Jasminblüte[2]). — Bei der Destillation der Jasminblüten mit Wasserdampf erhält man kein ätherisches Öl. Verfasser benutzt daher als Ausgangsmaterial Jasminpomade, die in bekannter Weise hergestellt war, indem Jasminblüten zwischen mit Fett bestrichene Glasscheiben gelegt werden. Aus dem Fett, das das riechende Prinzip der Blüte aufsaugt, wurde durch Vaselinöl und aus diesem durch Aceton das Öl extrahiert. Beim Verdampfen der Acetonlösung im Vakuum hinterblieb ein hellrotes Öl, das bei 12 mm Druck der fraktionierten Destillation unterworfen wurde. Die bei 100 bis 101° übergehende Fraktion zeigte einen besonders starken Jasmingeruch, und die Analyse ergab ungefähr die Zusammensetzung $C_9H_{10}O_2$. Verfasser nennt die Substanz *Jasmol.* Diese addiert nur wenig Brom, reagiert nicht mit Kalilauge in der Kälte, ist weder Aldehyd noch Keton und liefert bei der Oxydation mit Chromsäure Formaldehyd, Benzaldehyd und Benzoësäure. Als 2 g des Öles mit 100 g einer 1 proz. Oxalsäurelösung erhitzt wurden, bildete sich Phenylglycol. *Synthese des riechenden Prinzips des Jasmins.* Als Phenylglycol mit Formaldehyd in schwefelsaurer Lösung erhitzt wurde, bildete sich ein Öl, das unter 12 mm Druck bei 101° und unter gewöhnlichem Druck bei 218° siedet. Der Körper besitzt den charakteristischen Geruch des Jasmins. Seine Konstitutionsformel ist



Er ist das *Methylenacetal des Phenylglycols.* Verfasser hat noch folgende Homologe dargestellt: Beim Erwärmen von Phenylglycol mit Acetaldehyd in schwefelsaurer Lösung bildet sich das *Äthylidenacetal des Phenylglycols*, $C_{10}H_{12}O_2$. Das Öl siedet unter gewöhnlichem Druck bei 222° und riecht mehr nach Rosen wie nach Jasmin. Das *Isobutylidenacetal des Phenylglycols*, $C_{12}H_{16}O_2$, bildet sich in ähnlicher Weise und siedet unter 15 mm Druck

[1]) Arch. Pharm. 237, 379—380. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 21, 226—232; Compt. rend. 128, 314—317.

bei 126°. Ebenso entsteht das *Amylidenacetal des Phenylglycols*, $C_{13}H_{18}O_2$. Es siedet bei 148° unter 22 mm Druck und riecht nach Jasmin und Pfirsich. Das *Benzylidenacetal des Phenylglycols*, $C_9H_{10}O_2$, wurde nach der Methode von Fischer[1]) dargestellt. Es siedet bei 140° und erinnert an den Geruch von Benzaldehyd.

Op.

Albert Hesse und Friedrich Müller. Über ätherisches Jasminblütenöl[2]). I. — Veranlaßt durch die Veröffentlichung von Verley[3]) teilen die Verfasser die Resultate ihrer Untersuchung über das ätherische *Jasminblütenöl* mit. Das Öl wurde aus der Pomade nicht durch Vakuumdestillation gewonnen, sondern die Rektifikation mit Wasserdampfdestillation benutzt, nachdem es sich zeigte, daß hierdurch keine erheblichere Zersetzung der Riechstoffe als bei der Vakuumdestillation stattfindet. Durch diese Methode wurde die Gesamtheit der riechenden flüchtigen Prinzipien der Jasminblüte bestimmt und damit ein Verfahren zur Bestimmung des Wertes und der etwaigen Verfälschungen von Jasminpomade gewonnen. Aus einer Tabelle über die Eigenschaften des ätherischen Öles aus Jasminpomaden verschiedener Herkunft ergibt sich, daß dieselben ziemlich konstant sind. So beträgt das spez. Gew. $D_{15^0} = 1{,}006$ bis 1,018; die optische Drehung (100 mm Rohr) $= + 2^0 30'$ bis $3^0 30'$, der Estergehalt 69,1 bis 73,0 Proz. (berechnet auf Benzylacetat). — Verley gelangte auf Grund seiner Untersuchung zu der Ansicht, daß das Phenylglycolmethylenacetal der Hauptbestandteil und das riechende Prinzip des Jasmins sei. Verfasser haben diesen Körper nach der Methode von Verley dargestellt und gefunden, daß er mit Wasserdampf ziemlich leicht flüchtig ist, beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge nicht angegriffen wird, beim Kochen mit 1 proz. Oxalsäure aber leicht unter Bildung von Phenylglycol, wie schon Verley angegeben, gespalten wird. Das durch diese Reaktionen nachweisbare Acetal konnten Verfasser *nicht* im ätherischen Öl des Jasmins entdecken. Der Estergehalt des Jasminblütenöles ist zum wesentlichen Teil neben Linalolester der Gegenwart von Benzylacetat zuzuschreiben; denn beim Verseifen der stark esterhaltigen Fraktionen entstehen einerseits große Mengen von Benzylalkohol, andrerseits Essigsäure. Wenn auch die Gegenwart großer Mengen von Benzylacetat und Terpenalkohol für die Geruchswirkung des Jasminblütenöles von größter Wichtigkeit ist, so bedingen doch den Wert und die

[1]) JB. f. 1898, S. 1956. — [2]) Ber. 32, 565—574; Chem. Ind. 22, 553—555. — [3]) Vorstehendes Referat.

eigentlich spezifische Wirkung des Jasminblütenöles zwei Körper, die nur in äußerst geringer Menge — 1000 kg Jasminblüten enthalten 25 g — vorhanden sind. *Op.*

Albert Hesse und Friedrich Müller. Über ätherisches Jasminblütenöl [1]). II. — Zur Bestimmung der im Jasminblütenöl vorkommenden alkoholischen und esterartigen Bestandteile wurden 800 g Jasminblütenöl zunächst im Vakuum bei 3 bis 4 mm Druck viermal fraktioniert und dann die erhaltenen Fraktionen einmal unter Anwendung eines Dephlegmators bei gewöhnlichem Druck durchfraktioniert. Die so erhaltenen zwölf Fraktionen wurden mit alkoholischem Kali verseift. Die neutralen Verseifungsprodukte enthalten sehr viel Benzylalkohol. Terpene sind nicht vorhanden. Obwohl sich aus den Eigenschaften und dem ausgesprochenen Geruch der vier ersten Fraktionen und ihrer Acetylierungsprodukte die Anwesenheit von Linalool vermuten ließ, so gelang doch eine direkte Abscheidung von Linalool nicht. Die beim Verseifen gewonnenen sauren Bestandteile des Jasminblütenöles enthalten im wesentlichen Phenole und Essigsäure. Um direkt in den unverseiften Fraktionen neben dem darin enthaltenen Benzylacetat auch die anderen Ester und Alkohole nachzuweisen, wurde eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Benzylacetat, Linalylacetat, Benzylalkohol und Linalool nebeneinander ausgearbeitet, die im verschiedenen Verhalten dieser Körper gegen kalte verdünnte Permanganatlösung begründet ist. Benzylalkohol wird quantitativ zu Benzoësäure, Linalool und Linalylacetat werden zu Kohlensäure und Essigsäure verbrannt, während Benzylacetat nicht angegriffen wird. Die Methode gibt genau übereinstimmende Werte mit einer Differenz von 2 bis 4 Proz. Mit Hilfe dieser Oxydationsmethode gelingt eine direkte Analyse des rohen Jasminblütenöles. Aus den Untersuchungen ergibt sich folgende Zusammensetzung in etwas abgerundeten Zahlen: 65 Proz. Benzylacetat, 7,5 Proz. Linalylacetat (darunter eventuell andere Terpenalkoholester), 6 Proz. Benzylalkohol, 5,5 Proz. andere, das riechende Hauptprinzip bildende Stoffe und 16 Proz. (wahrscheinlich zu hoch) Linalool. *Op.*

Albert Hesse. Über ätherisches Jasminblütenöl. III. [2]). — Außer den bereits früher [3]) festgestellten Verbindungen sind im ätherischen Öl der Jasminblüten noch Indol, Anthranilsäuremethylester und Jasmon vorhanden. I. Das Indol wurde im Öl als

---

[1]) Ber. 32, 765—779. — [2]) Daselbst, S. 2611—2620. — [3]) Vorstehendes Referat.

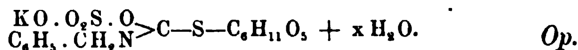
Pikrat bestimmt, indem das Öl nach dem Versetzen mit 10proz. Pikrinsäure mit Petroläther behandelt wurde, worin die überschüssige Pikrinsäure und das Indolpikrat unlöslich sind. Schüttelt man das Jasminblütenöl mit Natriumdisulfitlösung, so entsteht eine kristallisierte Verbindung. Das Indol reagiert demnach mit Natriumdisulfit wie ein Aldehyd. Auch auf diese Weise gelingt es, das gesamte Indol (etwa $2^1/_2$ Proz.) aus dem Jasminblütenöl abzuscheiden. — II. Der Anthranilsäuremethylester, der nach Walbaum und Erdmann einen wesentlichen Bestandteil des Neroliöles darstellt, wurde vom Verfasser als solcher identifiziert. — III. Befreit man die bei 4 mm Druck über 100° oder bei Atmosphärendruck über 230° siedenden Fraktionen des Jasminblütenöles von Indol und Anthranilsäuremethylester, so hinterbleibt ein starker Jasmingeruch, der von einem Keton, dem *Jasmon*, herrührt. Aus den hochsiedenden Fraktionen läßt sich ein Oxim erhalten, das durch Wasserdampfdestillation oder seine große Löslichkeit in Schwefelsäure gereinigt werden kann. Das *Jasmonoxim*, $C_{11}H_{17}ON$, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzp. 45°. Ebenso wie das Oxim eignet sich auch das Semicarbazon zur Reindarstellung des neuen Ketons, des Jasmons, $C_{11}H_{16}O$. Das Jasmon siedet unter 755 mm Druck bei 257 bis 258° und hat ein spez. Gew. von 0,945 bei 15°. Auf Grund dieser und früherer Untersuchungen ist also die Zusammensetzung des Jasminblütenöles die folgende: 3 Proz. Jasmon ($C_{11}H_{16}O$), 2,5 Proz. Indol (C_8H_7N), 0,5 Proz. Anthranilsäuremethylester ($C_8H_5NO_2$), 65,0 Proz. Benzylacetat ($C_9H_{10}O_2$), 7,5 Proz. Linalylacetat ($C_{12}H_{20}O_2$), 6 Proz. Benzylalkohol (C_7H_8O) und 15,5 Proz. Linalool ($C_{10}H_{18}O$). *Op.*

Eug. Charabot und L. Pillet. Über das Vorkommen von Estragol im ätherischen Öl von Kerbel[1]). — Als die Verfasser 36 kg frischer Samen von Kerbel (Chlorophillum sativum) destillierten, erhielten sie 4,25 g eines hellgelben Öles, das nach Estragol roch. Verfasser versuchten das *Estragol* durch Überführen desselben in Anethol nachzuweisen. Zu diesem Zwecke wurde das Öl mit der vierfachen Menge alkoholischer, konzentrierter Kalilauge 24 Stunden erhitzt. Es bildete sich ein anisartig riechendes Öl, aus dem sich beim Abkühlen Kristalle von Anethol ausschieden, die nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei 20 bis 21° schmolzen. Die Identität des Anethols wurde durch Überführen in Anisaldehyd nachgewiesen. *Op.*

---

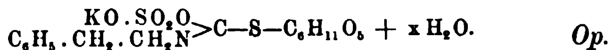
[1]) Bull. soc. chim. [3] **21**, 368—370.

J. Gadamer. Das ätherische Öl von Tropaeolum majus[1]. — Als A. W. Hofmann das ätherische Öl der Kapuzinerkresse untersuchte, fand er darin anstatt des erwarteten Senföles Benzylcyanid. Verfasser aber gelang es, im ätherischen Öl der Kresse *Benzylsenföl* nachzuweisen, wenn er das gehörig zerkleinerte Material der Dampfdestillation unterwarf. Der Gehalt an diesem Senföl schwankt zwischen 76 bis 90 Proz. Der Mißerfolg bei der Untersuchung A. W. Hofmanns rührte daher, daß er die Kresse nicht genügend zerkleinerte. Das Benzylsenföl der Kapuzinerkresse verdankt seine Entstehung der Einwirkung eines Fermentes auf ein Glucosid, die sich in getrennten Zellen befinden. Bei nicht genügender Zerkleinerung wird das Ferment bei der Destillation vernichtet, bevor es auf das Glucosid einwirken konnte. Es entsteht dann aus dem Glucosid Benzylcyanid. — Wenn auch eine Isolierung des Glucosids nicht glückte, so gelang es doch, durch sein Verhalten gegen Silbernitrat und Ammoniak die Ammoniakverbindung des „Senfölsilbersulfats“, $C_6H_5CH_2NCS.Ag_2SO_4.2NH_3$, zu isolieren und dürfte demnach dem Glucosid von Tropäolum majus, welches in Form eines Kaliumsalzes vorhanden ist, und für das Verfasser den Namen *Glucotropäolin* vorschlägt, nachstehende Formel zukommen:



$$\begin{matrix}KO.O_2S.O \\ C_6H_5.CH_2N\end{matrix}\!\!>C-S-C_6H_{11}O_5 + x\,H_2O.$$ *Op.*

J. Gadamer. Über die ätherischen Öle und Glucoside einiger Kressearten[2]. — Die ätherischen Öle der Kapuzinerkresse und der Gartenkresse, Lepidium sativum, sind identisch und bestehen der Hauptsache nach aus Benzylsenföl. Wie die ätherischen Öle sind auch die Glucoside der beiden Kressenarten mit aller Wahrscheinlichkeit identisch. Die ätherischen Öle von Nasturtium officinale, der Brunnenkresse, und Barbaraea praecox, der Winterkresse, sind ebenfalls miteinander identisch und sind als Phenyläthylsenföle von der Formel $C_6H_5.CH_2.CH_2.N:CS$ aufzufassen. Es wurde versucht, die beiden miteinander identischen Glucoside durch ihre Silberammoniaksalze zu charakterisieren. Das Glucosid, das *Gluconasturtiin*, ist in Form eines Kaliumsalzes vorhanden von der Formel



$$\begin{matrix}KO.SO_2O \\ C_6H_5.CH_2.CH_2N\end{matrix}\!\!>C-S-C_6H_{11}O_5 + x\,H_2O.$$ *Op.*

J. Gadamer. Über ätherische Kressenöle und die ihnen zugrunde liegenden Glucoside[3]. — Im zweiten Teil dieser Ver-

[1]) Arch. Pharm. 237, 111—120. — [2]) Ber. 32, 2335—2341. — [3]) Arch. Pharm. 237, 507—521.

öffentlichung, deren erste Hälfte mit oben referierter Arbeit identisch ist, berichtet Verfasser, daß es ihm ebenso wenig wie Walbaum und Bertram gelang, in den Destillationsprodukten des Rettigs ein Senföl nachzuweisen; das ätherische Rettigöl ist daher wahrscheinlich selbst mit Wasserdämpfen nicht unzersetzt flüchtig. Bei der Extraktion von frisch zerriebenem Rettig mit Äther gelang es, ein braunes Öl zu isolieren, das mit dem von Moreigne [1]) beschriebenen Raphanol identisch und wahrscheinlich ein echtes Senföl ist. *Op.*

H. Labbé. Über Lemongrasöl [2]). — Veranlaßt durch die Untersuchung von Tiemann [3]) hat Verfasser mit Hilfe seines früher [4]) beschriebenen Trennungsverfahrens das *Lemongrasöl* genau untersucht. Es gelingt ihm, entgegen den Angaben von Tiemann, 7 bis 8 Proz. Citronellal im Lemongrasöl nachzuweisen. Außerdem enthält es 76 bis 77 Proz. Citral und etwa 3 bis 4 Proz. Geraniol. *Op.*

H. Labbé. Über die Ester des Lemongrasöles [5]). — Das *Lemongrasöl* liefert nach einer früheren [6]) Veröffentlichung Citral, Citronellal, Methylheptenon und etwas freies Geraniol. Es hinterbleibt ein Rückstand, aus dem nach dem Verseifen mit alkoholischer Kalilauge durch Ausäthern ein Terpenalkohol gewonnen werden konnte. In der Lösung konnte durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Baryumsalze Caprin- neben Capronsäure nachgewiesen werden. Das Lemongrasöl enthält daher ungefähr 8 bis 9 Proz. eines Caprin- und Capronesters von einem Terpenalkohol, der wahrscheinlich Geraniol ist. *Op.*

J. Flatau. Lemongrasöl und Citronellöl [7]). — Ziegler [8]) glaubt, daß im *Lemongrasöl* verschiedene Isomere des Citrals vorhanden sind, weil er aus ihm verschiedene Semicarbazone erhalten hat. Verfasser hat sich daher aus reinem Geraniol reines Citral dargestellt und aus diesem reinen Citral die Semicarbazone gewonnen, die bei 140 bis 145° schmelzen und sicher ein Gemenge isomerer Semicarbazone sind. Die Annahme von Ziegler ist daher unrichtig. — Im *Citronellöl* hat Verfasser 25 bis 30 Proz. Citronellal und 2 bis 5 Proz. Citral nachweisen können. *Op.*

L. Bouveault. Die isomeren Aldehyde des Lemongrasöles [9]). — Unterwirft man die Citralsemicarbazone, die von Aldehyden

[1]) JB. f. 1896, S. 1621. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 21, 77—79. — [3]) JB. f. 1898, S. 1299. — [4]) Dieser JB., S. 1205. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 21, 154—160. — [6]) Vergl. das vorangehende Referat. — [7]) Bull. soc. chim. [3] 21, 158—159. — [8]) JB. f. 1898, S. 2105. — [9]) Bull. soc. chim. [3] 21, 419—423.

verschiedener Herkunft oder von dem gleichen Aldehyd nach verschiedenen Methoden dargestellt sind, der bereits früher[1]) beschriebenen Trennungsmethode, so erhält man stets zwei Semicarbazone vom Schmelzp. 164 bis 171°, deren Mengenverhältnis von der Darstellungsmethode abhängt. Verfasser bestätigt die von Tiemann[2]) mitgeteilte Tatsache, daß das von Barbier und dem Verfasser dargestellte Citralsemicarbazon vom Schmelzp. 135° kein einheitliches Produkt ist, sondern ein Gemisch der oben erwähnten, bei 164 bis 171° schmelzenden Semicarbazone. *Op.*

Ph. Barbier. Über das Lemonal des ätherischen Öles von Lippia citriodora[3]). — Das ätherische Öl von Lippia citriodora liefert bei fraktionierter Destillation eine nach Citronen riechende Flüssigkeit in einer Ausbeute von 65 bis 70 Proz., die unter 10 mm Druck bei 106 bis 108° siedet, und der nach der Analyse die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ zukommt. Da dieser Aldehyd bei der Oxydation und bei der Behandlung mit Kaliumcarbonat sich wie das Lemonal verhält, so muß er eine ähnliche Konstitution besitzen. Bei der Behandlung mit Hydroxylamin entsteht hauptsächlich ein Oxim vom Schmelzp. 119 bis 120° bei 10 mm Druck, daneben in geringer Menge das *Lemonaldoxim* vom Schmelzp. 143 bis 145° bei 10 mm Druck. Behandelt man das ätherische Öl aus Lippia citriodora nach den Vorschriften von Stiehl[4]) mit Natriumdisulfit und stellt daraus wieder mit Natronlauge den Aldehyd dar, so liefert dieser Aldehyd mit Hydroxylamin das bei 143 bis 145° schmelzende Oxim. Das Oxim vom Schmelzp. 119 bis 120° geht direkt in das vom Schmelzp. 143 bis 145° über, wenn man die ätherische Lösung mit trockenem Salzsäuregas sättigt, das mit Wasser gewaschene Reaktionsprodukt mit Natriumcarbonat behandelt und dann destilliert. Bei dieser Reaktion liefert das Oxim von Lippia kein festes Chlorhydrat, während das Chlorhydrat des Lemongrasöles fest ist. Erhitzt man das Oxim vom Schmelzp. 119 bis 120° mit Essigsäureanhydrid, so entsteht nur wenig Lemonsäure, während das Oxim vom Schmelzp. 143 bis 145° viel Lemonsäure liefert. Das *Lemonal* aus Lippia gibt bei der Behandlung mit der alkoholischen Lösung von salzsaurem Semicarbazid und Natriumcarbonat hauptsächlich das bei 171° schmelzende Semicarbazon, während das Lemonaldoxim fast nur das bei 135° schmelzende liefert. Aus diesen Versuchen, sowie aus denen von Bouveault[5]) folgt, daß zwei isomere Lemonale

[1]) JB. f. 1896, S. 1370. — [2]) JB. f. 1898, S. 1264. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 21, 635—638. — [4]) JB. f. 1898, S. 2104. — [5]) Vorstehendes Referat.

existieren, deren Isomerie nach dem Verfasser wahrscheinlich eine Stereoisomerie ist. *Op.*

L. van Itallie. Eine eigentümliche Zersetzung von Kirschlorbeerwasser[1]. — Aus einem 1897 hergestellten Kirschlorbeerwasser, welches sich zersetzt hatte, konnte Verfasser zwei stickstoffhaltige kristallinische Substanzen vom Schmelzp. 194 und 120° darstellen, welche nach dem Verfasser Verwandte des Benzimids oder Kondensationsprodukte von Aldehyden und Aminen sind. *Op.*

Wilhelm Biltz. Über das ätherische Öl aus Origanum majorana[2]. — Das verwendete *Majoranöl*, das ein spez. Gew. $D^{14^0}_{14^0} = 0{,}898$ und eine optische Drehung (bei 100 mm Rohrlänge) $= + 15^0 43'$ besaß, wurde im luftverdünnten Raum der fraktionierten Destillation unterworfen. Es zeigte sich, daß das Öl 39 Proz. Terpene enthält. In demselben ließ sich Terpinen nachweisen, indem man es in Terpinennitrosit überführte. Weiter konnte noch die Anwesenheit von Rechtsterpineol festgestellt werden, indem man es durch Oxydation in das von Wallach entdeckte Trioxyhexahydrocymol, $C_{10}H_{17}(OH)_3$, überführte. Bei der Verseifung eines Teiles des Majoranöles mit Kalilauge wurde gefunden, daß das Rohöl einen Estergehalt von etwa 6 Proz., auf Terpineolacetat berechnet, besitzt. Die Ergebnisse seiner Untersuchung faßt der Verfasser folgendermaßen zusammen. Das Majoranöl besteht zu zwei Fünfteln aus Terpenen, die übrigen drei Fünftel enthalten als Hauptbestandteil das rechtsdrehende Terpineol. Ester finden sich in wechselnder Menge. Unter den Säuren, die diesen Estergehalt bedingen, wurde Essigsäure nachgewiesen. Sesquiterpene oder Derivate derselben sind nur in verschwindender Menge vorhanden. *Op.*

Edward Kremers. Über die chemische Zusammensetzung der Monardaöle[3]. — *Ätherisches Öl von Monarda punctata L.* liefert bei der Destillation etwa 1 Proz. eines gelblichen, pfefferminzähnlich riechenden Öles, aus dem beim Schütteln mit 5 proz. Kalilauge 62 Proz. Phenole isoliert werden konnten, die beim Abkühlen reichliche Mengen Thymol ausschieden. Die schwach rechtsdrehende Mutterlauge enthielt wahrscheinlich Carvacrol. In dem von Phenolen befreiten Öl konnten durch Acetylieren Cymol und Rechtslimonen in geringen Mengen nachgewiesen werden. *Ätherisches Öl von Monarda fistulosa L.* enthält 68 Proz. Phenole, darunter weniger als 2 Proz. Thymol, und Limonen. *Op.*

---

[1]) Apoth.-Zeitg. **14**, 399—400. — [2]) Ber. **32**, 995—999. — [3]) Pharm. Arch. **2**, 73—78; Ref. Chem. Centr. **70**, II, 125—126.

Ernst und Hugo Erdmann. Zur Kenntnis des Neroliöles[1]. — Bei der Untersuchung des ätherischen Öles der Orangenblüten fanden die Verfasser, daß bei der Destillation unter 12 mm Druck, bis die übergehenden Dämpfe 115° zeigen, der 15 bis 18 Proz. betragende Rückstand beim Erkalten weiche, paraffinartige Kristallblättchen abscheidet. Wird der Destillationsrückstand mit Wasserdampf behandelt, so scheidet sich aus der ätherischen Lösung beim Einleiten von Salzsäuregas *Anthranilsäuremethylester*, $C_8H_9NO_2$, ab, den die Verfasser bereits früher synthetisch aus Anthranilsäure dargestellt hatten. Der reine Ester kristallisiert in großen, flächenreichen Kristallen vom Schmelzp. 24,5°. Unter 11 mm Druck siedet er bei 127°. Zur Charakterisierung des Esters dient die Benzoylverbindung, Nadeln vom Schmelzp. 99 bis 100°. Im Gegensatz zum Methylester besitzt der Äthylester, $C_9H_{11}NO_2$, als Riechstoff keine hervorragenden Eigenschaften. Die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Kristalle schmelzen bei + 13°. Der Siedepunkt liegt unter 13,5 mm Druck bei 136 bis 137°. — Die Anwesenheit von Stickstoff für die Zusammensetzung feinerer Riechstoffe kommt nach vorliegender Untersuchung wesentlich in Betracht. Den Verfassern ist es gelungen, in einem Neroliöl, einem Pomeranzenöl aus unreifen Früchten, noch einen zweiten stickstoffhaltigen Körper nachzuweisen, der nach seinem Verhalten ein N-alkyliertes Pyrrolderivat darstellt. *Op.*

Heinrich Walbaum. Zur Kenntnis des Neroliöles[2]. — Da E. und H. Erdmann die wissenschaftliche Priorität der Entdeckung von dem Vorkommen des Anthranilsäuremethylesters im *Neroliöle* für sich in Anspruch nehmen, macht Verfasser darauf aufmerksam, daß die erste wissenschaftliche Mitteilung dieser bereits früher vom Verfasser gemachten Entdeckung im Aprilbericht des Jahres 1894 der Firma Schimmel u. Co. sich befindet. — Ebenso verhält es sich mit der Entdeckung des Furfurols im Nelkenöl durch Erdmann. Die Anwesenheit desselben in diesem Öl ist in den Oktoberberichten obiger Firma vom Jahre 1896 zuerst mitgeteilt worden. *Op.*

Heinrich Walbaum. Über einen wichtigen Bestandteil des Orangenblütenöles[3]. — Als 3 kg französischen *Orangenblütenöles* mit 30 proz. Schwefelsäure ausgeschüttelt wurden und die saure Lösung mit Soda übersättigt war, schieden sich 40 g eines braunen, narkotisch riechenden Öles ab. Die Base wurde über

---

[1]) Ber. 32, 1213—1219. — [2]) Daselbst, S. 1512. — [3]) J. pr. Chem. [2] 59, 350—352.

das schwefelsaure Salz gereinigt und schmilzt bei 255°. Ihre Natur wurde beim Verseifen erkannt, indem sich in reichlicher Ausbeute Anthranilsäure bildete. Das Öl ist der Methylester der Anthranilsäure. Seine Synthese erfolgt leicht, wenn man die methylalkoholische Lösung der Anthranilsäure mit Salzsäure sättigt und das entstandene Salz mit Soda zerlegt. Der so erhaltene Ester siedet genau wie der aus Neroliöl dargestellte unter 14 mm Druck bei 132° und besitzt bei 15° das spez. Gew. 1,168. Der *Anthranilsäuremethylester* bildet einen der wichtigsten Bestandteile des Neroliöles. *Op.*

Andrew More. Chemische Untersuchung des Oleoresins von Dacryodes Hexandra [1]). — In dem ätherischen Öl des *Oleoresins* befinden sich etwa 64 Proz. l-Pinen und 17 Proz. l-Sylvestren. Ferner befindet sich im Oleoresin eine kristallinische Substanz von der Zusammensetzung $C_{25}H_{44}O$, die bei 166 bis 167° schmilzt. Bei der Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure bildet sich daraus eine gelbe, nicht kristallisierbare Substanz von der Zusammensetzung $C_{25}H_{40}O(NO_2)_4$. Bei der Oxydation mit Chromsäure scheinen sich zwei Moleküle zu vereinigen. Das unkristallisierbare Produkt hat die Zusammensetzung $C_{50}H_{72}O_{10}$. Die Substanz $C_{25}H_{44}O$ ist wahrscheinlich mit dem von Perronne beschriebenen Ilicylalkohol identisch. *Op.*

Fr. Fichter und E. Katz. Über das ätherische Öl der Pappelknospen [2]). — Das Pappelölterpen besitzt die Molekulargröße eines Sesquiterpens, zu dessen Charakterisierung die Verfasser folgende Derivate dargestellt haben. Das Nitrosochlorid, $C_{15}H_{24}ONCl$, aus Amyl- oder Äthylnitrit und Salzsäure erhalten, bildet ein kristallinisches Pulver. Ferner wurde das Piperidin- und Benzylaminderivat des Nitrosochlorids dargestellt. Nach diesen und verschiedenen anderen dargestellten Derivaten scheint das Pappelölsesquiterpen größtenteils aus dem von Chapman aus dem Hopfenöl dargestellten *Humulen* zu bestehen. Die höheren Fraktionen des Pappelöles scheinen ein Gemenge homologer Paraffine zu enthalten. *Op.*

Eug. Charabot und L. Pillet. Über die Bestandteile des Petitgrainöles [3]). — Das französische *Petitgrainöl* zeigt bei 15° eine Drehung — 5° 34′ und enthält 61 Proz. Ester. Nach der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge beträgt die Drehung — 9° 15′. Diese Erhöhung rührt davon her, daß der Essigester von Linkslinalool.

[1]) Chem. Soc. J. 75, 718—722. — [2]) Ber. 32, 3183—3185. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 21, 74—77.

der im Öl enthalten ist, schwächer linksdrehend ist, als das Linalool selbst. Bei der fraktionierten Destillation konnte kein Destillat, das unter 185° einen bestimmten Siedepunkt zeigt, erhalten werden. Das unter 185° übergehende Produkt besitzt eine Linksdrehung von 6° 56′. In dem Öl ist also Limonen keinesfalls in irgendwie beträchtlicher Menge vorhanden, das man nach den Arbeiten von Tiemann und Semmler darin vermuten muß. Verfassern gelang es jedoch, in aus Amerika stammendem Öl bei der unter 190° übergehenden Fraktion dieses Terpen durch den Schmelzpunkt seines Tetrabromderivates nachzuweisen. Durch das Vorhandensein dieses Limonens unterscheidet sich das amerikanische Öl vom französischen und erklärt sich hierdurch das auffällige Verhalten des französischen Öles, das die Verfasser in einer früheren Untersuchung [1]) gefunden haben. Da die Verfasser vor der Destillation sorgfältig alle Orangen entfernt und nur die Blätter destilliert haben, so folgt, daß das Limonen, das ja in großer Menge in den Orangenschalen vorhanden ist, nur von den Orangen produziert wird. In dem Öl konnten von den Verfassern noch folgende Körper nachgewiesen werden: Linkslinalool (70 bis 75 Proz.), Geraniol (15 bis 10 Proz.) und Sesquiterpen. *Op.*

J. S. Surie. Das ätherische Öl von Piper peltatum [2]). — Verfasser hat aus dem Aniskraut durch Wasserdampfdestillation in einer Ausbeute von 1,5 Proz. ein Öl erhalten vom Siedep. 234 bis 236°, dessen Verhalten beschrieben wird. Da bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure Anissäure entsteht, so ist in dem Öl Anethol vorhanden. *Op.*

H. v. Soden und Fr. Müller. Über Bestandteile des ostindischen Sandelholzöles [3]). — Das Öl von Santalum album besteht hauptsächlich aus einem hochsiedenden (über 300°) Sesquiterpenalkohol der Formel $C_{15}H_{25}OH$, der von der Firma Heine u. Co. unter dem Namen *Santalol* (Gonorol) in den Handel gebracht wird. Es hat sich jetzt gezeigt, daß das Santalol kein einheitlicher Körper ist, sondern ein Gemenge von mindestens zwei einander in ihren Eigenschaften außerordentlich ähnlichen Sesquiterpenalkoholen, deren Siedepunkte nur wenige Grade auseinander liegen, und welche sich physikalisch hauptsächlich durch ihr Verhalten gegen polarisiertes Licht — schwache Linksdrehung oder inaktive und starke Linksdrehung unterscheiden. — Neben dem Santalol ist im Sandelholzöl ein Sesquiterpen, $C_{15}H_{24}$, vom

---

[1]) JB. f. 1898, S. 2106. — [2]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 11, 61—63; Ref. Chem. Centr. 70, I, 883. — [3]) Pharm. Zeitg. 44, 258—259.

Siedep. 261 bis 262° enthalten, welches die Verfasser *Santalen* nennen. Durch Erhitzen mit Eisessig, konzentrierter Schwefelsäure und wenig Wasser wurde aus dem Terpen ein inaktiver Alkohol, $C_{15}H_{25}OH$, erhalten, der unter 7 mm Druck bei 160 bis 165° siedet. Neben diesen beiden Stoffen enthält das Sandelholzöl außer stark und unangenehm riechenden Phenolen auch fruchtartig riechende, lactonartige Körper, eine feste Säure vom Schmelzp. 154° und wahrscheinlich Borneol teils in freiem, teils in gebundenem Zustande. *Op.*

W. Lenz. Über die Erkennung der giftigen Sikkimifrüchte im Sternanis [1]). — Zur Unterscheidung des *Sternanis* von Sikkimifrüchten benutzt Verfasser die Methode von Tschirch und O Österle, welche auf der Anwesenheit von Anethol in Sternanis beruht. Ein von Samen befreites Karpell wird mit 5 ccm Alkohol von 95 Vol.-Proz. zwei Minuten lang in heftig wallendem Sieden erhalten, wobei etwa 1 ccm Alkohol wegkocht. Nach dem Abfiltrieren und Zusatz der vier- bis fünffachen Menge Wasser zeigen alle Sternanisproben eine Trübung, die nach der spektroskopischen Untersuchung des Verfassers hauptsächlich von Anethol herrührt. Der beste anatomische Unterschied zwischen Sikkimi und Sternanis liegt in der Anzahl und Form der Aleuronkörner, die bei den ersten Früchten zahlreich und glatt, bei den letzteren weniger zahlreich und grobbuckelig sind. *Op.*

Heinrich Hänsel. Süßholzöl [2]). — Die Ausbeute an diesem ätherischen Öl durch Destillation der Wurzel ist äußerst gering. Das Öl der russischen Wurzel (Ausbeute = 0,035 Proz.) ist rechtsdrehend, das der spanischen Wurzel (Ausbeute = 0,03 Proz.) linksdrehend. Die saure Reaktion beider Öle rührt möglicherweise von einem Gehalt der Wurzel an Glycyrrhicinsäure her. *Op.*

F. Evers. Zolltechnische Untersuchungsmethoden [3]). — *Über Terpentinöl.* An Stelle der bis vor kurzem gültigen amtlichen Vorschrift zur zolltechnischen Untersuchung des Terpentinöles von sog. Patentterpentinöl mittels Beobachtung der Temperaturzunahme bei Zusatz von Salzsäure ist jetzt die Anilinprobe eingeführt worden. Wie Verfasser zeigt, haften dieser Methode die gleichen Mängel wie der Salzsäuremethode an. *Op.*

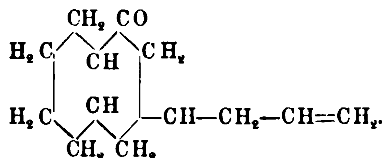
C. Schreiber und F. Zetzsche. Zur Prüfung von Terpentinöl auf einen Mineralölzusatz [4]). — Verfasser bestätigen die von

[1]) Pharm. Zeitg. 44, 44—46. — [2]) Pharm. Centr.-H. 40, 533. — [3]) Chemikerzeit. 23, 312—313, 333—334; vergl. auch JB. f. 1898, S. 2111. — [4]) Chemikerzeit. 23, 686—687.

Evers hervorgehobene Unzulänglichkeit der Anilinölmethode und empfehlen die Everssche Brommethode [1]) in etwas modifizierter Form. *Op.*

W. A. Bradbury. Bestimmung des Terpentinöles [2]). — Terpentinöl, das mit Benzol oder einer Mischung von Benzol und Petroleum versetzt ist, hat einen niedrigeren Siedepunkt wie reines Öl. Verfasser beschreibt einen Apparat zur schnellen Entdeckung dieser Verfälschungen. *Btz.*

Albert Verley. Über das Tuberon, das riechende Prinzip der Tuberose [3]). — Das riechende Prinzip der Tuberose wurde in ähnlicher Weise, wie es beim Jasmin [4]) beschrieben wurde, in Form einer Pomade gewonnen. Aus dieser wurde durch Destillation im Vakuum eine Fraktion hergestellt, die unter 15 mm Druck bei 167° siedet und besonders stark riecht. Dieser Substanz, die der Verfasser *Tuberon* nennt, kommt nach der Analyse die Formel $C_{13}H_{20}O$ zu. Sie enthält, da sie eine Chloroformlösung von Brom entfärbt, eine ungesättigte Verbindung. Zur Aufklärung ihrer Konstitution dienten folgende Reaktionen: Bei der Behandlung mit Essigsäure tritt keine Esterifikation ein. Da die Substanz ferner beim Erwärmen mit Phenylhydrazin Wasser abspaltet, so ist im Tuberon der Sauerstoff wahrscheinlich in Form der Ketongruppe vorhanden. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert das Tuberon eine Fettsäure und Formaldehyd. Da dem Verfasser nur wenig Material zur Verfügung stand, konnte er das Tuberon nicht weiter untersuchen. Auf Grund seines Verhaltens kommt ihm wahrscheinlich die Formel zu:



Op.

Duyk. Bestimmung des Gehaltes von Zimtwasser [5]). — Zur Bestimmung von Zimtwasser benutzt Verfasser die Eigenschaft der Aldehyde, mit Phenylhydrazin Hydrazone zu bilden. Als Reagens dient eine Lösung von 1 g Phenylhydrazinchlorhydrat und 1,5 g Kaliumacetat in 10 ccm Wasser. 167 Tle. Hydrazon entsprechen 100 Tln. Zimtaldehyd. Nach der gleichen Methode

---

[1]) Pharm. Zeitg. 1898, S. 578; vergl. JB. f. 1898, S. 2111. — [2]) Chem. News 80, 267. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 21, 306—309. — [4]) Dieser JB., S. 2049. — [5]) Ann. Chim. anal. appliq. 4, 223—224; Ref. Chem. Centr. 70, II, 455.

bestimmt Verfasser den Gehalt von Kirschlorbeerwasser an Benzaldehyd. *Op.*

Robert Henriques. Über Kickxiakautschuk [1]). — Verfasser hat den Milchsaft von Kickxia africana Benth. aus Kamerun untersucht. Im wasserfrei gemachten *Kautschuk*, welcher sich freiwillig im Milchsaft koaguliert hatte, wurden bei der Extraktion mit Aceton 3,78 Proz. Kautschukharz gefunden. Die Kickxiamilch zeigt ein von anderen Kautschukmilcharten hinsichtlich der Koagulation verschiedenes Verhalten, indem sie Säure- oder Salzlösungen nicht zur Koagulation bringen. Diese findet beim Erhitzen ohne Zusatz von Reagenzien statt. *Op.*

O. Zürcher in London. Gewinnung von Kautschuk aus Musapflanzen. [D. R.-P. Nr. 101325] [2]). — Der *Saft* der Fruchtschalen, -hüllen und -stengel der *Musapflanzen* wird extrahiert und zum Absetzen gebracht. Eventuell können auch die beiderseitig geöffneten Früchte direkt in einer Zentrifuge ausgeschleudert werden. *Sd.*

S. Minikes. Apparat zur schnellen Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Kautschuk und verwandten Stoffen [3]). — Verfasser beschreibt einen Apparat, welcher gestattet, das spezifische Gewicht von *Kautschuk* rasch zu bestimmen, indem er das betreffende Stück Kautschuk auf Chlorzinklösung verschiedener Konzentration schwimmen läßt. *Op.*

Robert Henriques. Beiträge zur analytischen Untersuchung von Kautschukwaren [4]). — Verfasser setzt ausführlich auseinander, wie er nachfolgende Bestimmungen ausführt und zwar 1. des Gesamtschwefels und der Metalle; 2. von Faktis in vulkanisierten Mischungen; 3. der unverseifbaren Öle in vulkanisierten Mischungen; 4. von Faktis in unvulkanisierten Kautschukmischungen; 5. der unverseifbaren Öle in unvulkanisierten Mischungen; 6. der Kohlensäure. *Op.*

David Hooper. Drei in der Natur vorkommende Kautschukersatzmittel [5]). — Verfasser beschreibt drei Gummiharze aus Ficus bengalensis, aus Calotropis gigantea und procera und aus Encoecaria agallocha, die für sich allein oder in Mischung mit Kautschuk als Kautschukersatz dienen können. *Op.*

---

[1]) Gummi-Zeitg. 13, Nr. 26; Ref. Chem. Centr. 70, I, 1131—1132. — [2]) Patentbl. 20, 156. — [3]) Chem. Centr. 70, I, 578 (Prospekt). — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 802—804; siehe auch JB. f. 1892, S. 2591; f. 1893, S. 2243; f. 1894, S. 2723. — [5]) Pharm. J. 63, 94—95.

Edmond Garnier und Anthony Raymond in London. Verfahren zur Herstellung von gummiartigen Massen. [D. R.-P. Nr. 104436][1]). — Der Mischung von Gummi und den bekannten Füllmitteln wird scharf getrockneter, mit einer Lösung von Gummi in Spiritus oder Traganth in Benzol oder dergl. behandelter Alaun zugesetzt, um die Vulkanisation hintanzuhalten und den Gummi in allen Farben und Schattierungen färben zu können. *Sd.*

Maximilian Ziegler in London. Aufarbeitung von unbrauchbar gewordenem Kautschuk. [D. R.-P. Nr. 104356][2]). — Durch Einbringen von unbrauchbar gewordenem *Kautschuk* entweder in eine heiße Lösung von Brechweinstein und Gerbsäure (oder Tannaten) oder in eine kalte Lösung von Gerbsäure (oder Tannaten) und Calciumsulfit, oder in eine heiße Lösung von Gerbsäure (oder Tannaten), Brechweinstein und Calciumsulfit (je nach seiner jeweiligen Beschaffenheit) soll derselbe seine ursprünglichen Eigenschaften wieder zurückerlangen. *Sd.*

Harze.

Karl Dieterich. Zur Analyse von Anima Cavannaharz Dammar, Mastix, Ladanum Sandarak, Tacamataca und Turpethharz [3]). — Zur Analyse von Ammoniacum, Bodellium, Galbanum, Opoponax und Sagapen [4]). — Verfasser hat für die genannten Harze nach seiner Methode die Säure-, Ester- und Verseifungszahl bestimmt. *Op.*

J. Brand. Über die eisenlösenden Eigenschaften des Brauerpechs [5]). — Verfasser weist nach, daß *Pech* Eisen zu lösen vermag, wobei es sich schwarz bis dunkelbraun färbt. Gebrauchte *Brauerpeche* enthalten verhältnismäßig große Mengen von Eisenoxyd, doch wird dasselbe vom Bier bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufgenommen. *Op.*

R. Schick. Zur Kenntnis des Kolophoniums [6]). — Entgegen der Ansicht von Dieterich [7]) hält Verfasser das *Kolophonium* für esterhaltig. Hierdurch werden die nach Dieterich unmöglichen Esterzahlen erklärt. Dehnt man die Verseifung über zwei Stunden aus, etwa auf 12 Stunden, so erhält man Zahlen, die weit über den von Dieterich angegebenen Säurezahlen liegen.

[1]) Patentbl. 20, 684. — [2]) Daselbst, S. 657. — [3]) Pharm. Centr.-H. 40, 453—457. — [4]) Daselbst, S. 467—471. — [5]) Zeitschr. ges. Brauw. 22, 419—420. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 27—30, 36. — [7]) JB. f. 1898, S. 2122.

Der Verfasser spricht im Gegensatz zu Dieterich der Jodzahl einige Bedeutung zu. Zur Wertbestimmung ist wichtig die Beurteilung der Farbe und der Verunreinigungen (Sand- und Holzstückchen). Eine chemische Untersuchung des Kolophoniums hält Verfasser für unnötig. *Op.*

Karl Dieterich. Zur Beurteilung des Kolophoniums [1]. — Gegenüber den Einwänden von R. Schick hält Verfasser seine frühere Ansicht aufrecht. *Op.*

A. Heupel. Über Wertbemessung bei Harzen [2]. — Verfasser ist der gleichen Ansicht wie R. Schick und tritt den Ausführungen Dieterichs entgegen. *Op.*

R. Schick. Zur Kenntnis des Kolophoniums [3].

Karl Dieterich. Ein Schlußwort zur Beurteilung des Kolophoniums [4].

A. Heupel. Über die Bestimmung der chemischen Konstanten in Harzen [5].

Karl Dieterich. Über die Bestimmung der chemischen Konstanten in Harzen [6]. — Diese vier Arbeiten sind rein polemischer Natur. *Op.*

R. Henriques. Konstantenbestimmung des Kolophoniums [7]. — Verfasser hält die Methode von Dieterich zur Bestimmung der Säurezahl für unrichtig. In dem Streit zwischen Schick und Heupel gegen Dieterich schließt er sich jedoch auch nicht der Ansicht von Schick und Heupel an, da diese für ihre Auffassung nicht genügende experimentelle Beweise erbracht haben. *Op.*

Karl Dieterich. Über Äther-, Anhydrid- und Esterzahlen in der Harzanalyse [8]. — Die Arbeit enthält eine Entgegnung auf die vorstehend referierte Arbeit von Henriques. *Op.*

Robert Henriques. Über die Zusammensetzung des Kolophoniums [9]. — Verfasser hat an Kolophoniumsorten genaue Versuche über die Esterzahl angestellt. Da beim Verseifen — Dauer der Verseifung bis 40 Stunden — annähernd dieselbe Säurezahl erhalten wird wie vor der Verseifung, so ist das *Kolophonium* esterfrei. Ebensowenig sind in ihm, wie Dieterich annimmt, Säureanhydride vorhanden. Das Kolophonium besteht vielmehr aus unverseifbaren Verbindungen und einer Anzahl relativ starker Harze, die sich durch Petroleumäther in lösliche

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 100—103. — [2]) Daselbst, S. 171—172. — [3]) Daselbst, S. 172—173. — [4]) Daselbst, S. 277—278. — [5]) Daselbst, S. 373. — [6]) Daselbst, S. 426—427. — [7]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **6**, 93—94. — [8]) Daselbst, S. 104—106. — [9]) Daselbst, S. 106—111.

normale Säuren und in unlösliche Säuren vom Charakter der Lactonsäuren zerlegen lassen. *Op.*

J. Goldblum in Lublin. Verfahren zur Herstellung eines Ersatzmittels für Leinölfirnis. [D. R.-P. Nr. 105348][1]). — In Benzin oder Naphta gelöstes *Kolophonium* wird mit festen Alkalicarbonaten behandelt. Der die Verunreinigungen enthaltende Rückstand wird abfiltriert. *Sd.*

G. Krämer und A. Spilker. Notiz über Harzöl[2]). Die in einer früheren Veröffentlichung für Abietinsäure gebrauchte Formel war, wie die Verfasser auf Veranlassung von Goldschmidt mitteilen, zu hoch. Die Formel dieser Säure ist, wie ein Schüler Goldschmidts[3]) gefunden hat, $C_{18}H_{18}O_2$. *Op.*

O. Neumann. Erhalten wir durch die Jodzahl einen Anhalt für das Verhältnis von Hart- und Weichharz in Hopfenharzgemengen?[4]). — Bei den Untersuchungen kamen feinere Unterschiede in der Zusammensetzung nicht zum Ausdrucke. Von einer Konstanz der Jodzahl für Weich- und Hartharz ist keine Rede, zudem erleiden die Weichharze schon durch Behandlung mit Petroleumäther eine Verminderung der Jodaddition, die auf Oxydation oder Polymerisation beruhen mag. *Ld.*

Max Bamberger und Anton Landsiedl. Zur Kenntnis der Überwallungsharze. Das Überwallungsharz der Lärche. [IV. Abhandlung][5]). — Das Laviciresinol, das Verfasser bereits früher[6]) beschrieben haben, besitzt nach dem Umkristallisieren den Schmelzp. 169° und die Zusammensetzung $C_{19}H_{22}O_6$. Bei Einwirkung von Acetylchlorid entsteht *Tetraacetyllaviciresinol*, $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OCH_3CO)_4$. Die langen Nadeln schmelzen bei 160°. Bei der Verseifung des Tetraacetylderivates entsteht nicht das Ausgangsmaterial zurück, sondern ein Isomeres vom Schmelzp. 97°. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Laviciresinolkalium entsteht das *Triacetyllaviciresinol*, $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OCH_3CO)_3OH$, vom Schmelzp. 92°. Bei der Verseifung mit Kali entsteht das gleiche Produkt wie bei der des Tetraacetylderivates. Löst man Laviciresinol in Methylalkohol und erwärmt die Lösung längere Zeit mit der berechneten Menge Kalihydrat und Jodmethyl, so scheiden sich beim Eingießen in Wasser lange Nadeln von *Dimethyllaviciresinol*, $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OCH_3)_2(OH)_2$, ab, das keinen bestimmten Schmelzpunkt zeigt. Verwendet man an Stelle von Jod-

[1]) Patentbl. 20, 880. — [2]) Ber. 32, 3614. — [3]) JB. f. 1893, S. 1312; f. 1894, S. 1512. — [4]) Wochenschr. Brauerei 15, 706—707; Ref. Chem. Centr. 70, I, 235. — [5]) Monatsh. Chem. 20, 647—659; Wien. Akad. Ber. 108, 392—404. — [6]) JB. f. 1897, S. 2298.

methyl Jodäthyl, so entsteht das *Diäthyllariciresinol*, $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OC_2H_5)_2(OH)_2$, weiße Nadeln vom Schmelzp. 169°. Ein kristallisiertes Benzoylderivat konnte nicht erhalten werden. — [V. Abhandlung][1]). Beim Kochen der alkoholischen Lösung von *Lariciresinol* mit Natriumalkoholat entsteht ein dem Lariciresinol isomerer Körper vom Schmelzp. 95°, der auch als Verseifungsprodukt bei der Verseifung der oben beschriebenen Acetylderivate erhalten wird. Beim Erhitzen des isomeren Körpers mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid wird in beiden Fällen dasselbe bei 169° schmelzende *Tetraacetylisolariciresinol*, $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OCH_3CO)_4$, erhalten. Der Dimethyläther des isomeren Produktes ist verschieden von der entsprechenden Verbindung des Lariciresinols; der Diäthyläther scheint identisch zu sein. Beim Kochen der isomerisierten Substanz mit Benzol erhält man ein bei 152° schmelzendes Produkt, das in das niedriger schmelzende zurückverwandelt werden kann. *Op.*

A. Knitl. Über das Umbelliferen-Opoponax [2]). — Als Untersuchung diente ein Opoponax, das wahrscheinlich von der Umbellifere Opoponax Chironium Koch stammte. Durch Extrahieren der Droge mit Alkohol wurde als Rückstand das Gummi, durch Ausschüttelung der alkoholischen Harzlösung mit Petroläther das ätherische Öl erhalten. Nach dem Abdestillieren und gänzlichen Verjagen des Alkohols hinterblieb das Reinharz, welches sich nicht vollkommen in Äther löste. Der in Äther unlösliche Anteil, 1,90 Proz., stellte ein hellbraunes, geruch- und geschmackloses Pulver dar mit den Eigenschaften und Reaktionen eines Harzalkohols und zwar eines Tannols. In dem Reinharz konnte durch Ausschütteln mit konzentrierter Natriumbisulfitlösung Vanillin, mit 2- bis 5 proz. Natriumcarbonatlösung *Ferulasäure*, $C_{10}H_{10}O_4$, nachgewiesen werden. Durch Verseifung des Harzesters mit Kaliumcarbonat oder Schwefelsäure konnte der Ester in Säure und Tannol zerlegt werden. Das erhaltene Tannol, $C_{12}H_{13}O_2(OH)$, gehört nach seinen Eigenschaften zu den von Tschirch unter dem Namen der „Resinotannole“ zusammengefaßten Harzalkoholen. Im Opoponax findet sich neben freier Ferulasäure in dem Harzester ein Ferulasäureester des *Oporesinotannols*. Bei der Benzoylierung des Oporesinotannols entsteht eine Monobenzoylverbindung $C_{12}H_{13}O_3(C_6H_5CO)$, eine hellbraune Verbindung. Verfasser beschreibt das Verhalten des Oporesinotannols und stellt in einer

[1]) Monatsh. Chem. 20, 755—761; Wien. Akad. Ber. 108, 508—514. —
[2]) Arch. Pharm. 237, 256—270.

Tabelle die Eigenschaften der bis jetzt isolierten Tannole zusammen. Bei der trockenen Destillation des gummifreien Harzes wurde kein Umbelliferon erhalten. Das bei der Extraktion des Reinharzes mit Alkohol übrigbleibende Gummi stellt ein blendend weißes Pulver dar. Als die mit Salzsäure angesäuerte konzentrierte Reingummilösung in Alkohol gegossen wurde, entstand ein weißer, flockiger Niederschlag von Arabinsäure. Beim Behandeln mit Salpetersäure liefert das Gummi ein rein weißes Pulver vom Schmelzp. 114°, wahrscheinlich Schleimsäure. Aus den ätherischen Ölen konnte ein Körper isoliert werden, den Verfasser Oponal nennt. Im Umbelliferen-Opoponax sind enthalten: In Äther lösliches Harz (Ferulasäureester des Oporesinotannols) 59,80 Proz., in Äther unlösliches Harz (freies Oporesinotannol) 1,90 Proz., Gummi 33,782 Proz., ätherisches Öl 8,30 Proz., freie Ferulasäure 0,216 Proz., Vanillin 0,00272 Proz., Feuchtigkeit 2 Proz., Bassorin und Pflanzenreste 2 Proz. *Op.*

A. Knitl. Notiz über das Galbanum [1]). — Verfasser ist es nicht gelungen, aus Galbanumharz die von Hirschsohn [2]) beschriebene Galbanumsäure darzustellen. Dagegen hat Verfasser aus Sumbulwurzel Umbelliferon zu isolieren vermocht, während Rad. levistici und mei kein Umbelliferon lieferten. *Op.*

H. Thoms. Über Cinnameïn oder Perubalsam [3]). — Aus dem *Cinnameïn*, dem durch konzentrierte Natriumdisulfitlösung das Vanillin, das sich in allen Sorten von *Perubalsam* findet, entzogen war, konnte durch geeignete Behandlung ein Öl isoliert werden, das hauptsächlich aus Benzylalkohol besteht. Daneben enthält es einen noch unbekannten Alkohol vom spez. Gew. $D_{17,50} = 0,886$ und von honigartigem oder narcissenähnlichem Geruch. Der Körper dreht die Ebene des polarisierten Lichtes um + 13° (bei 100 mm Rohrlänge), enthält also ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Den Körper, dem die Zusammensetzung $C_{13}H_{22}O$ zukommt, nennt Verfasser *Peruviol.* Nach seinem Verhalten bei der Esterifizierung und bei der Einwirkung von Brom gehört der Alkohol der hydroaromatischen Reihe an und enthält in seinen Seitenketten zwei Äthylenbindungen. — Das Säuregemisch aus dem Cinnameïn enthält hauptsächlich neben Benzoësäure Zimtsäure. Zur quantitativen Bestimmung der Zimtsäure erwies sich die Oxydation der Zimtsäure mit Permanganat und die weitere Bestimmung mittels Phenylhydrazin als unbrauchbar. Die Methode von

[1]) Arch. Pharm. 237, 270. — [2]) Chemikerzeit. 17, 195. — [3]) Arch. Pharm. 237, 271—284.

Liebermann — Oxydation mit Permanganat zu Benzoësäure und Zurücktitrieren des überschüssig zugesetzten Permanganats — wurde als anwendbar befunden. Ebenso, wenn auch umständlicher, konnte die Zimtsäure durch Umkristallisieren bestimmt werden. Verfasser hat den Perubalsam verschiedener Herkunft untersucht und so in einem von Riedel u. Co. bezogenen Perubalsam 37,6 Proz., in einem von Schimmel bezogenen Präparat 30 Proz. Zimtsäure gefunden. Daneben konnte noch eine Dihydrobenzoësäure isoliert werden, die bei 79 bis 80° schmilzt. Iso- und Allozimtsäure, die Liebermann in den Kokablättern und im Storax gefunden hat, konnte Verfasser im Perubalsam nicht nachweisen. Die von Delafontaine beobachtete Anwesenheit von Zimtalkohol (Styron) im Perubalsam wird vom Verfasser nicht bestätigt. *Op.*

A. Farner. Studien über den Stocklack [1]. — Der *Stocklack* besteht aus Wachs, Farbstoff und Harz. Durch Behandlung des grob gepulverten Rohlacks mit Petroläther am Rückflußkühler wurde dem Stocklack das Rohwachs entzogen, dessen Zusammensetzung Benedickt und Ulzer [2]) sowie Gascard [3]) untersucht haben. Der Farbstoff wurde mit warmem Wasser ausgezogen. Aus der dunkelroten Lösung fiel auf Zusatz von Bleiacetat ein voluminöser, violetter Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit heißem Wasser durch Schwefelsäure zersetzt wurde. Das Spektrum des so erhaltenen Rohfarbstoffs zeigt große Ähnlichkeit mit dem von R. Schmidt aus dem Lac-dye dargestellten Farbstoffe, den er Laccaïnsäure nannte. Aus dem von Wachs und Farbstoff befreiten Stocklack wurde das Reinharz durch Extrahieren mit heißem Alkohol gewonnen, aus dem es sich bei Zusatz von Wasser ausschied. Es bildet ein leichtes, amorphes, hellbläulichgelbes Pulver. — Der in Äther unlösliche Teil des Harzes lieferte beim Verseifen eine Säure von der Zusammensetzung $C_{18}H_{26}O_4$, die *Aleuitinsäure.* Von den Salzen dieser Säure wurden das Mg-, Ba- und Pb-Salz dargestellt. Sie bildet saure Salze und besitzt neben zwei Oxygruppen nur eine Carboxylgruppe. Verfasser betrachtet sie als eine Dioxytridekylsäure von der zunächst noch hypothetischen Konstitutionsformel $CH_3-CH_2-CH_2-CH(OH)-(CH_2)_7-CH(OH)-COOH$. Der bei der Verseifung des in Äther unlöslichen Teiles entstehende Harzalkohol konnte nicht isoliert werden, doch gehört er nach seinen Reaktionen zu den von Tschirch

[1]) Arch. Pharm. 237, 35—48. — [2]) JB. f. 1888, S. 2850. — [3]) Gascard, J. Pharm. Chim. 1893, S. 365.

unter dem Namen Resinotannole zusammengefaßten Harzalkoholen. — Der in Äther lösliche Teil des Harzes wurde mit 1 prom. Sodalösung behandelt. Nach dem Zusatz von Bleiacetat konnte in dem rötlichen Filtrat durch Zerlegung mit Schwefelsäure eine klebrige, gelblichweiße Masse von starkem Schellackgeruch erhalten werden, die nach den Untersuchungen von Ulzer und Delfris [1]) aus freien Fettsäuren zu bestehen scheint. Aus dem violetten Bleiniederschlag konnte nach dem Zerlegen durch Schwefelsäure ein Farbstoff erhalten werden, der nach geeigneter Reinigung in gelben, rhombischen Blättchen kristallisiert. Der Farbstoff bedingt die Farbe des Lacks. Die Konstitution dieses vom Verfasser *Erythrolaccin* genannten Farbstoffs konnte nicht ermittelt werden. Im Äther hinterblieb noch ein weißer Körper, der nach seinen Eigenschaften zu den Resenen gehört. Ein dem „Lackstoff" ähnlicher Körper war nicht vorhanden. Verfasser hat ferner einen gebleichten Lack untersucht. Dieser Lack war in Alkohol auch vollkommen löslich. Es hinterblieb ein dem „Lackstoff" ähnlicher Körper. Der gebleichte Lack war wachsfrei. Die Ätherextraktionszahl hat für die Prüfung der gebleichten Lacke nur wenig Bedeutung. Sowohl das Gesamtmaterial wie die einzelnen Bestandteile erwiesen sich als stark chlorhaltig. Der Stocklack enthält etwa 6 Proz. Wachs, 6,5 Proz. Farbstoff, 74,5 Proz. Reinharz (65 Proz. Äther unlöslich, 35 Proz. Äther löslich) und $1^1/_2$ Proz. eines resenartigen Körpers. *Op.*

Karl Dieterich. Beiträge zur Verbesserung der Harzuntersuchungsmethoden. Über Styrax [2]). — Verfasser hat das natürliche Rohprodukt analysiert und stellt folgende Anforderungen an einen guten *Styrax*. Die Grenzwerte sind, auf die wasserhaltige Substanz berechnet: Wassergehalt nicht über 30 Proz., Asche nicht über 1 Proz., spirituslöslicher Anteil nicht über 60 Proz., spiritusunlöslicher Bestandteil nicht über 3 Proz., Säurezahl 55 bis 75, Esterzahl 35 bis 75, Verseifungszahl 100 bis 140. Nach dem Verfasser sind fast alle Handelssorten mehr oder minder verfälscht. *Op.*

F. Evers. Zur Prüfung von Storax [3]). — Verfasser wendet sich gegen die Ausführungen von Dieterich, der nur die aus Rohprodukt gewonnenen Zahlen für zulässig hält. Verfasser hält es für besser, die Prüfung an dem entwässerten und mittels Alkohol gereinigten *Storax* vorzunehmen. *Op.*

---

[1]) JB. f. 1897, S. 1364. — [2]) Pharm. Centr.-H. **40**, 423—428, 439—443. — [3]) Pharm. Zeitg. **44**, 592—593.

Karl Dieterich. Beiträge zur Verbesserung der Harzuntersuchungsmethoden. Über Thapsiaharz [1]). — Verfasser bestimmt im Extraktionsapparat den petrolätherlöslichen Bestandteil des mit genügend viel reinem Sand vermischten Harzes, ferner die Verseifungszahl des petrolätherlöslichen Bestandteiles, auf 1 g berechnet, den alkohollöslichen Anteil und dessen Verseifungszahl, den alkoholunlöslichen Bestandteil, Gesamtverseifungszahl des ursprünglichen Harzes, Wasser und Aschegehalt. Drei sehr wirksame Harze gaben folgende Durchschnittswerte: Wasser etwa 9 Proz., Asche etwa 0,3 Proz., petrolätherlöslicher Anteil etwa 22,5 Proz. (Verseifungszahl etwa 305), alkoholischer Anteil rund 86,5 Proz. (Verseifungszahl etwa 386), alkoholunlöslicher Rückstand etwa 1,2 Proz. und Gesamtverseifungszahl etwa 360. *Op.*

Farbstoffe unbekannter Konstitution. Gerbstoffe. Pflanzenstoffe.

J. Formánek. Über den spektroskopischen Nachweis der organischen Farbstoffe [2]). — Verfasser beschreibt eingehend, wie sich die organischen Farbstoffe mit Hilfe des Spektroskops nachweisen lassen. *Op.*

Emil Beringer in Charlottenburg. Verfahren zum Extrahieren von Farbstoffen aus vegetabilischen Substanzen. [D. R.-P. Nr. 104106] [3]). — Die verschiedenen vegetabilischen Substanzen werden mit Ketonen, deren Siedepunkt über 79° liegt, erhitzt. Dieselben nehmen den Farbstoff rasch und vollständig auf, ohne daß dabei Tannin und andere natürliche Verunreinigungen des Rohmaterials aufgelöst würden. Man erhält auf diese Weise stets reine und starke *Farbstofflösungen*, welche weder vergären noch eine sonstige Zersetzung erleiden. *Sd.*

M. Tsvett. Die Konstitution des Farbstoffs der Blätter. Das Chloroglobin [4]). — Resorcinlösung (120 : 100), welche durch Zusatz von Ammoniumcarbonat schwach alkalisch gemacht ist, wirkt auf chlorophyllhaltige Zellen derart ein, daß die Chloroplasten wie das Cytoplasma in Lösung gehen, während grüne Kügelchen von öliger Beschaffenheit sich abscheiden. Dieser Farbstoff, das *Chloroglobin*, wird bei der Behandlung mit Wasser oder Glycerin fest. Er ist in Wasser und Salzlösungen unlöslich. Er quillt in

---

[1]) Pharm. Centr.-H. 40, 257—261. — [2]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 2, 260—273. — [3]) Patentbl. 20, 632. — [4]) Compt. rend. 129, 607—610.

den Lösungen von saurem Kaliumphosphat, Kaliumcarbonat, Natriumsalicylat, Resorcin, Brenzkatechin und Chloralhydrat auf. Verdünnte Säuren zersetzen das Chloroglobin langsam unter Bildung einer grünbraunen Substanz (unreines Chlorophyllan). Konzentrierte Säuren lösen es unter Zersetzung vollkommen auf. Verfasser untersuchte noch die Löslichkeit und das Verhalten gegen verschiedene Agentien und kommt zu dem Schluß, daß das Chloroglubin eine komplizierte Verbindung (Albuminoid) darstellt, in der Chlorophyll und Carotin mit einem Proteïnradikal verbunden sind. *Op.*

L. Marchlewski. Zur Chemie des Chlorophylls [1]). — Verfasser wendet sich gegen die Arbeit von Bode [2]), der behauptet hat, das von ihm dargestellte Chlorophyllan sei ein einheitlicher Körper. Verfasser erklärt diese Behauptung für falsch und bespricht eingehend das spektroskopische Verhalten von *Chlorophyll* und Chlorophyllan. Weiter betont Verfasser, daß Phylloxanthin und Phyllocyanin zwei verschiedene Körper sind, und beschreibt deren Reindarstellung sowie spektroskopisches Verhalten. Ebenso sind Chlorophyll und Alkochlorophyll ganz verschiedene Substanzen, wie aus ihrem Verhalten gegen Salzsäure hervorgeht. — In einer zweiten Arbeit [3]) wird die Polemik gegen Bode und Kohl [4]) fortgesetzt. *Op.*

G. Bode. Erwiderung auf die Abhandlung des Herrn Marchlewski „Zur Kenntnis des Chlorophylls" [5]). — Gegenüber den Einwänden Marchlewskis hält Verfasser in dieser rein polemischen Arbeit seine frühere Auffassung aufrecht. *Op.*

G. Bode. Zur Reindarstellung des Chlorophylls [6]). — Um das *Chlorophyll* von Phytosterin und Fett zu trennen, werden die alkoholischen oder alkalischen Auszüge von mit Wasser ausgekochtem Grase mit Barytsalzen versetzt, wodurch Barytverbindungen des Chlorophylls gefällt werden. Nach dem Ausziehen mit Wasser, Alkohol und Äther, worin sie unlöslich sind, werden sie mit einer Lösung von Kaliumcarbonat ausgekocht und durch Kochen mit Lösungen von Kaliumsulfat oder Kaliumcarbonat und Ätzkali zersetzt und eingedampft. Dem Rückstand entzieht Alkohol unzersetztes Chlorophyll. *Op.*

G. Bode. Über Phylloxanthin [7]). — *Phylloxanthin* ist entgegen den Angaben von Marchlewski ein unreines Chlorophyllan.

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 59, 22—29. — [2]) JB. f. 1898, S. 2137. — [3]) J. pr. Chem. [2] 60, 91—95. — [4]) JB. f. 1898, S. 2136. — [5]) J. pr. Chem. [2] 60, 385—396. — [6]) Bot. Centralbl. 77, 81—87; Ref. Chem. Centr. 70, I, 495—496. — [7]) Bot. Centralbl. 78, 227—239; Ref. Chem. Centr. 70, II, 529.

Ebenso ist das Phyllotaonin kein Chlorophyllderivat. Phylloporphyrin ist ein Umwandlungsprodukt des Chlorophylls. *Op.*

C. A. Schunk. Die gelben, Chlorophyll begleitenden Farbstoffe und ihre spektroskopischen Beziehungen [1]). — Verfasser hat das spektroskopische Verhalten des Chlorophylls und des Xantophylls, sowie von Phyllocyanin und Phylloxanthin untersucht. *Op.*

A. Dastre und N. Floresco. Beiträge zum Studium des tierischen Chlorophylls. Chlorophyll der Leber der Invertebraten [2]). — Verfasser haben in der Leber einer großen Anzahl von Mollusken einen Farbstoff gefunden, den sie *Hepatochlorophyll* oder *Hepatoxanthophyll* nennen. Den gleichen Farbstoff hat Mac Munn in den Verdauungsdrüsen der Crustaceen gefunden. Dieser Farbstoff ist nicht der einzig färbende Bestandteil der Leber, sondern es sind noch zwei andere Farbstoffe vorhanden. Die Farbstoffe wurden spektroskopisch untersucht. Um festzustellen, ob der Chlorophyllfarbstoff tierischen Ursprungs ist, haben Verfasser Schnecken, deren Leber stets den Farbstoff enthält, mit chlorophyllfreier Nahrung gefüttert. Bei dieser Nahrung verschwand der chlorophyllhaltige Farbstoff aus der Leber. Das Hepatochlorophyll ist also vegetarischen Ursprungs. *Op.*

Adrian und A. Trillat. Der Farbstoff aus Digitalis [3]). — Aus den Rückständen, welche von der Darstellung von kristallisiertem Digitalin aus *Digitalis lutea* herstammten, haben die Verfasser nach einer bereits früher beschriebenen Methode einen Farbstoff gewonnen, der in gelben Nadeln vom Schmelzp. 217 bis 218° kristallisiert, und dem nach der Verbrennung und nach der Molekulargewichtsbestimmung die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_4$ zukommt. Kochende Salzsäure greift ihn nicht an. Essigsäure und Phenylhydrazin verändern ihn nicht. Da bei der Einwirkung von Salzsäure oder Kali kein Brenzkatechin und Phloroglucin gebildet wird, unterscheidet er sich vom Digitoflavon. Der Körper zeichnet sich durch seine große Beständigkeit aus. *Op.*

William Küster. Über den Blut- und Gallenfarbstoff [4]). — Die früher [5]) vom Verfasser beschriebene zweibasische *Hämatinsäure* enthält Stickstoff. Die Säure geht durch Erwärmen mit Natronlauge unter Abspaltung von Ammoniak in $C_8H_8O_6$ über; die Zusammensetzung beider Säuren beruht also nicht auf einer in alkalischer Lösung eintretenden Oxydation, sondern auf dem

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 65, 177—185. — [2]) Compt. rend. 128, 398—400. — [3]) Daselbst, S. 889—890. — [4]) Ber. 30, 677—682. — [5]) JB. f. 1896, S. 1975.

Ersatz von Imidgruppe durch Sauerstoff. — Aus einer großen Anzahl von Versuchen, die mit Hämin aus Rinder-, Pferde- und Schafblut und mit Hämatoporphyrin ausgeführt wurden, scheint hervorzugehen, daß bei Einhaltung möglichst niederer Temperaturen bei allen Operationen als erstes Oxydationsprodukt die Hämatinsäure, $C_8H_9NO_4$, in einer Ausbeute von 40 Proz. entsteht. Weiter sind die aus Hämatin und die aus dem Gallenfarbstoff erhaltenen Säuren $C_8H_9NO_4$ wahrscheinlich identisch, was sich aus dem Verhalten der Calciumsalze schließen läßt. Jedoch hält Verfasser die Möglichkeit nicht für ausgeschlossen, daß die Körper $C_8H_9NO_4$ (zweibasische Hämatinsäure-Biliverdinsäure) keine chemischen Individuen vorstellen, sondern Gemische von isomeren Körpern sind. *Op.*

A. Jolles. Über die Einwirkung von Jodlösungen auf Bilirubin und über eine quantitative Methode zur Bestimmung desselben [1]). — Verfasser hat früher [2]) die Ansicht ausgesprochen, daß bei Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen *Bilirubin* mit Jodlösung ein Oxydationsprodukt, das Biliverdin — einen grünlichen Farbstoff — liefere, und dieser Prozeß zur quantitativen Bestimmung von Bilirubin in tierischen Gallen dienen könne. Gegenüber der Behauptung Thudichums [3]), daß es sich hierbei um einen Substitutionsprozeß und nicht um eine Oxydation handle, hält Verfasser seine frühere Ansicht aufrecht. Löst man 20 bis 50 mg Bilirubin in etwa 50 bis 80 ccm Chloroform und gibt hierzu eine entsprechende Menge Hüblscher Jodlösung — diese wirkt rascher als Jodlösung —, so wird das Bilirubin quantitativ in Biliverdin verwandelt: $C_{16}H_{18}N_2O_3 + 2J + H_2O = C_{16}H_{18}N_2O_4 + 2HJ$. Zur Reindarstellung des grünen Produktes wird mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und das Chloroform abdestilliert. Das erhaltene amorphe Produkt enthält kein Jod. Es besitzt metallischen Glanz und ist mit dem nach Malys Verfahren dargestellten Biliverdin identisch. — Versetzt man eine gewogene, in Chloroform gelöste Bilirubinmenge mit einem Überschuß Hüblscher Jodlösung, so entsteht als Endprodukt der Oxydation eine gelbe Verbindung, die ebenfalls kein Jod enthält. Den Körper, dem die empirische Zusammensetzung $C_{16}H_{18}N_2O_4$ zukommt, nennt Verfasser *Bilixanthin.* — Verfasser beschreibt, wie die quantitative Bestimmung des Bilirubins auf

[1]) Monatsh. Chem. 20, 282—306; J. pr. Chem. [2] 59, 308—319; Wien. Akad. Ber. 108, 23—47 u. Pflügers Arch. 72, 446—465. — [2]) JB. f. 1894, S. 2729. — [3]) JB. f. 1896, S. 1626.

Grund seines Verhaltens gegen Jodlösung ausgeführt wird, und gibt eine Reihe von Beleganalysen für diese Methode, die zwar bei stark konzentrierten Harnen Differenzen aufweist; doch bewegen sich dieselben in solchen Grenzen, daß die Methode für klinische und physiologisch-chemische Zwecke genügt. Ferner wurde das spektroskopische Verhalten von Bilirubin und Biliverdin untersucht. *Op.*

Arthur George Perkin und Frederick George Newbury. Die färbenden Bestandteile im Färbeginster (Genista tinctoria) und im Heidekraut (Calluna vulgaris) [1]). — Aus dem Färbeginster konnten zwei gelbe Farbstoffe isoliert werden. Durch Darstellung seiner Derivate und seiner Zersetzungsprodukte wurde festgestellt, daß der eine derselben *Luteolin*, $C_{15}H_{10}O_6$, ist. Der andere Farbstoff ist neu, und die Verfasser legen ihm den Namen *Genisteïn* bei. Der in farblosen Nadeln kristallisierenden Verbindung kommt die Formel $C_{14}H_{10}O_5$ zu. Das *Triacetylgenisteïn*, $C_{14}H_7O_5(C_2H_3O)_3$, bildet farblose Nadeln, die bei 147 bis 201° schmelzen. Das *Tetrabromgenisteïn*, $C_{14}H_6Br_4O_5$, schmilzt bei 290°. Beim Erhitzen von Genisteïn mit Alkali bildet sich Phloroglucin und *p-Hydroxyphenylessigsäure*, $C_8H_8O_3$. Bei der Methylierung entstehen zwei Dimethyläther. Der in größerer Menge entstehende *Genisteïndimethyläther*, $C_{14}H_8O_3(OCH_3)_2$, bildet farblose Blättchen vom Schmelzp. 137 bis 139°. Sein *Acetylderivat*, $C_{14}H_7O_3(C_2H_3O)(OCH_3)_2$, schmilzt bei 202 bis 204°. Der bei der Methylierung nur in sehr geringer Menge entstehende zweite Methyläther scheint mit dem ersteren isomer zu sein. Nach den Verfassern kommt auf Grund vorliegender Versuche dem Genisteïn nachfolgende Konstitution zu: $(OH)_2.C_6H_2<{}^{O}_{CO}>CH.C_6H_4(OH)$. — Der färbende Bestandteil des Heidekrautes ist Quercetin. *Op.*

Arthur George Perkin. Scoparin [2]). — Die von Stenhouse [3]) für das *Scoparin*, das färbende Prinzip des *Ginsters* (Spartium scoparium L.), angegebene Formel $C_{21}H_{22}O_{10}$ wird bestätigt, ebenso, daß es beim Schmelzen mit Alkali (bei 220°) Phloroglucin und Protokatechusäure liefert. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure spaltet es eine Methylgruppe ab und gibt *Scopareïn* mit stark färbenden Eigenschaften. Mit siedender Kalilauge liefert das Scoparin Phloroglucin, Vanillinsäure und *Dihydroxyacetophenonmonomethyläther*, $C_9H_{10}O_8$ (wahrscheinlich $OH:OCH_3:COCH_3 = 1:2:4$). Das Scoparin ist dem *Vitexin*

---

[1]) Chem. Soc. J. 75, 830—838. — [2]) Chem. News 79, 237. — [3]) Ann. Chem. 78, 17.

sehr ähnlich. Beide geben beim Erhitzen ihrer schwefelsauren Lösung eine tiefgrüne Färbung. Das Vitexin gibt bei der Zersetzung durch Alkali p-Hydroxyacetophenon und Phloroglucin, so daß das Scoparin wahrscheinlich als *Methoxyvitexin* aufzufassen ist.
Fa.

L. Marchlewski. Gossypol, ein Bestandteil der Baumwollsamen[1]. — Behandelt man das Öl, das aus dem Baumwollsamen nach dem Zermahlen herausgepreßt wird, mit Natronlauge, so fällt nach Zusatz von Salzsäure ein phenolartiger Körper aus, den Verfasser *Gossypol* nennt. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Eisessig, Auflösen in Alkohol, Ausfällen mit Eisessig wird die Substanz gereinigt, und die anfangs braune Masse kristallisiert in platten, goldschimmernden Lamellen vom Schmelzp. 188°. Nach den Analysen besitzt sie die Zusammensetzung $C_{32}H_{34}O_{10}$ oder wahrscheinlich $C_{13}H_{14}O_4$. Alkalische Lösungen des Gossypols, die anfangs gelb, dann violett gefärbt sind und dann wahrscheinlich infolge von Oxydationsvorgängen farblos werden, reduzieren Fehlings Reagens und ammoniakalische Silberlösung. Die Acetyl- wie Benzoylverbindung bildet ein weißes Pulver, welches keine Anzeichen von Kristallstruktur besitzt. Von den Salzen des Gossypols wurde das Bleisalz dargestellt, dessen Zusammensetzung auf die Formel $C_{13}H_{12}O_4Pb$ stimmt. *Op.*

Arthur George Perkin. Das färbende Prinzip der Baumwollblume, Gossypium Herbaceum. Notiz über Rottlerin[2]. — Zur Darstellung des Farbstoffs, welcher in den Blumen fast vollständig als Glucosid enthalten ist, werden die letzteren mit Alkohol ausgezogen. Nach umständlicher Reinigung präsentiert sich der neue Farbstoff, das *Gossypetin*, $C_{16}H_{12}O_8$, in glänzenden, gelben, dem Quercetin sehr ähnlichen Nadeln, leicht löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser. In seinem Verhalten gleicht es dem *Myricetin*[3]. Das *Sulfat* bildet orangerote Nadeln, welche durch Wasser zersetzt werden, das *Chlorhydrat* krystallisiert in orangefarbigen, bei 100° nicht beständigen Nadeln. Auch das *Jodhydrat*, $C_{16}H_{12}O_8 . HJ$, bildet orangerote Nadeln. Das *Kaliumsalz*, $C_{16}H_{11}O_8K$, ist ein kristallinisches Pulver, unlöslich in kaltem, absolutem Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser. Das *Hexaacetylgossypetin*, $C_{16}H_6O_8(C_2H_3O)_6$, bildet farblose Nadeln vom Schmelzp. 222 bis 224°, leicht löslich in Essigsäure, schwerer in Alkohol. Beim Schmelzen mit Kali bei 200 bis 220° liefert

[1] J. pr. Chem. [2] 60, 84—90; vergl. JB. f. 1898, S. 2140. — [2] Chem. Soc. J. 76, 825—829. — [3] JB. f. 1896, S. 1638.

das Gossypetin Phloroglucin und Protokatechusäure. Mit dem *Thujetin* ist das Gossypetin nicht identisch. — *Rottlerin* liefert beim Schmelzen mit Kali, bei 220 bis 240°, außer Essigsäure und Benzoësäure auch Phloroglucin. *Fa.*

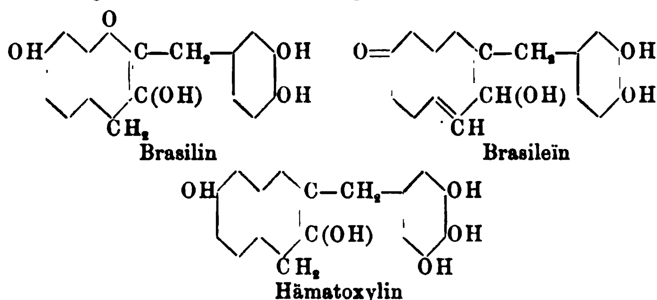
Mrs. Eliza Jessie Steward in London. Verfahren zum Färben vermittelst eines Farbstoffs aus den Hülsen der Baumwollfrucht. [D. R.-P. Nr. 102156] [1]). — Wasser entzieht den Baumwollkapseln einen braunen *Farbstoff*, der durch Oxydation mit Kaliumbichromat unlöslich wird. Man färbt wie mit Katechu und behandelt zum Abtönen der Färbung je nach der gewünschten Nuance mit Mirobalanen und Eisen oder Kupfersalzen und Kaliumbichromat nach. *Sd.*

A. W. Gilbody und W. H. Perkin. Brasilin und Hämatoxylin [2]). — *Trimethylbrasilin*, $OH . C_{16}H_{10}O(OCH_3)_3$, gibt mit Chromsäure oxydiert, unter gewissen Bedingungen *Trimethylbrasilon*, $OH . C_{16}H_8O_2(OCH_3)_3$, strohgelbe Nadeln vom Schmelzp. 191°, und verliert bei höherer Temperatur 1 Mol. Wasser unter Bildung von *Dehydrotrimethylbrasilon*, $OH . C_{16}H_6O(OCH_3)_3$, farblose Nadeln vom Schmelzp. 198°; bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid entsteht der Acetylester, $O(CH_3CO)C_{16}H_6O(OCH_3)_3$, vom Schmelzp. 176°, ein Körper, der wahrscheinlich identisch ist mit der von Herzig [3]) durch Oxydation von Acetyltrimethylbrasilin erhaltenen Substanz. — Salpetersäure oxydiert Trimethylbrasilon zu *Nitro-p-methoxysalicylsäure* vom Schmelzp. 232° und einer Verbindung, der wahrscheinlich die Formel $C_{12}H_9O_5(OCH_3)_2$ zukommt. Die letztere, gelbe Nadeln, löst sich in Alkalien mit purpurroter Farbe. Beim Erwärmen zersetzt sich diese Lösung und es entstehen *p-Methoxysalicylsäure* vom Schmelzp. 157° und zwei neutrale Substanzen vom Schmelzp. 118 und 206°, denen die Formeln $C_{11}H_{14}O_6$ und $C_{12}H_{14}O_6$ zukommen. — Aus der Mutterlauge, die bei der Darstellung des Trimethylbrasilons erhalten wird, konnten folgende Substanzen in geringer Menge erhalten werden: a) gelbe Nadeln, die nicht analysiert wurden, vom Schmelzp. 183°; b) farblose Nadeln vom Schmelzp. 210° und der Zusammensetzung $C_9H_{10}O_5$; c) farblose Nadeln vom Schmelzp. 155° und der Zusammensetzung $C_{15}H_{16}O_6$. Dieses Lacton liefert bei der Oxydation mit Permanganat eine zweibasische Säure, $C_{10}H_{10}O_3(COOH)_2$, die bei 200 bis 203° schmilzt. Erhitzt man die zweibasische Säure mit Salzsäure auf 160°, so entwickelt sich Kohlensäure und aus der

---

[1]) Patentbl. 20, 317. — [2]) Chem. News 79, 94, 153. — [3]) JB. f. 1895, S. 2106.

Lösung wird mit Äther reines Katechin extrahiert. Es ist aber wahrscheinlich das Brasilin, das außer dem Resorcinring auch den Katechinring enthält. — Trimethylbrasilin wird durch Permanganat zu einer Verbindung vom Schmelzp. 129,5° oxydiert, der die Formel $C_{10}H_8O_3(OCH_3)(COOH)$ zukommt. *Tetramethylhämatoxylin*, $OH.C_{16}H_9O(OCH_3)_4$, liefert bei der Oxydation mit Chromsäure *Tetramethylhämatoxylon*, $OHC_{16}H_7O_2(OCH_3)_4$, das bei 170° unter Zersetzung schmilzt. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht *Acetyldehydrotetramethylhämatoxylon*, $O(CH_3CO)C_{16}H_9O(OCH_3)_4$, farblose Nadeln vom Schmelzp. 194°, die wahrscheinlich identisch sind mit dem von Herzig [1]) bei der Oxydation von Acetyltetramethylhämatoxylin erhaltenen Produkt. *Dimethylbrasilin* liefert bei der Oxydation mit Permanganat eine Säure vom Schmelzp. 173° und der Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_6$, die sich durch große Beständigkeit auszeichnet. Schmilzt man die Säure mit Kali, säuert an und zieht die erhaltene Lösung mit Äther aus, so erhält man ein Resorcinderivat. Auf Grund vorliegender Untersuchung stellen Verfasser folgende Konstitutionsformeln auf:



Brasilin Braseleïn
Hämatoxylin

Op.

J. Herzig. Über Brasilin und Hämatoxylin [2]). — Nach dem Verfasser fehlt zur Zeit noch das experimentelle Material zur Aufstellung einer vollkommen befriedigenden Formel für das *Brasilin*. Insbesondere sind nach seiner Ansicht keine zwingenden Gründe zur Annahme eines präformierten Pyronringes im Brasilin vorhanden. *Op.*

Buch und Landauer in Berlin. Einbad-Schwarzfärbeverfahren unter Anwendung von Eisenoxydoxalat, Kupferoxalat und Blauholz. [D. R.-P. Nr. 102313] [3]). — Um die schädliche Bildung des Niederschlages von oxalsaurem Eisenoxydul zu verhüten, soll bei dem bekannten *Einbad-Schwarzfärbeverfahren* das Eisenoxydul-

[1]) JB. f. 1895, S. 2106. — [2]) Monatsh. Chem. 20, 461—466; Wien. Akad. Ber. 108, 195—200; vergl. auch JB. f. 1898, S. 2141. — [3]) Patentbl. 20, 370.

salz durch das leicht lösliche Eisenoxydoxalat ersetzt werden. Das Färbebad bleibt ganz klar, da unter diesen Umständen auch Ferro- und Cuprooxalat sehr leicht gelöst werden. *Sd.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Erzeugung schwarzer Färbungen auf Gespinstfasern mit Blauholz. [D. R.-P. Nr. 105869] [1]). — Die mit einem Gemisch von Blauholzextrakt, Eisenvitriol mit oder ohne Zusatz von Säure bedruckten Gespinstfasern werden mit einer neutralen Lösung von Nitrit nachbehandelt, wodurch schöne *Schwarzfärbungen* erhalten werden. *Sd.*

A. Liversidge. Der blaue Farbstoff in Korallen (Heliopora coerulea) und anderen tierischen Organismen [2]). — Löst man die Korallen in Salzsäure und filtriert, so hinterbleibt auf dem Filter ein blauer Farbstoff, zu dessen Extraktion sich Alkohol, Essigsäure, Ameisensäure und Milchsäure eignen. Verfasser beschreibt eingehend das Verhalten dieses Farbstoffes gegen alle möglichen Reagentien und vergleicht ihn mit anderen tierischen blauen Farbstoffen, von denen er sich jedoch durch seine Reaktionen als verschieden erweist. Verfasser stellt weitere Untersuchungen in Aussicht. *Op.*

G. W. Boland. Über Pyocyanin, den blauen Farbstoff des Bacillus pyocyaneus [3]). — Der Bacillus pyocyaneus bildet sehr wahrscheinlich nur zwei Farbstoffe: einen fluoreszierenden, den auch viele andere Bakterien produzieren, und das *Pyocyanin*, das durch Oxydation außerhalb des Nährbodens zu Pyoxanthose und durch gewisse noch unbekannte Vorgänge innerhalb des Nährbodens in einen rotbraunen Farbstoff umgewandelt wird. *Op.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Farbstofflösungen zur Bereitung von Zeugdruckfarben aus neutralen und basischen Teerfarbstoffen und Milchsäure. [D. R.-P. Nr. 101273] [4]). — Zum *Auflösen der schwer löslichen Farbstoffe* und Druckfarben werden statt Milchsäure nach Patent Nr. 95828 [5]) Milchsäureäther, besonders der Äthyläther, verwendet. *Sd.*

C. H. Böhringer Sohn in Nieder-Ingelheim a. Rh. Verfahren zum Beizen von Wolle und anderen animalischen Fasern mit chromsauren Salzen und milchsauren Salzen. [D. R.-P. Nr. 105048] [6]). — Durch Verwendung von chromsaurem Kalium und

[1]) Patentbl. 20, 958. — [2]) Chem. News 80, 29—31, 41—42. — [3]) Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. I, 25, 897—902. — [4]) Patentbl. 20, 148. — [5]) Vergl. JB. f. 1898, S. 2133. — [6]) Patentbl. 20, 827.

sauren, milchsauren Alkalien oder „Lactolinen" erhält man *Beizen*, bei welchen das Chrom bei anderthalbstündigem Kochen ganz allmählich auf die Faser zieht und sich dadurch sehr gleichmäßig fixiert. *Sd.*

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zum Färben vegetabilischer Textilstoffe mit ätzalkalischen Lösungen substantiver Farbstoffe bei gewöhnlicher Temperatur. [D. R.-P. Nr. 104102][1]). — Der entsprechende Faserstoff wird mit einer nicht mehr als 4 Proz. Ätzalkali enthaltenden Farbstofflösung gepflatscht oder getränkt, naß aufgerollt oder zentrifugiert, nach kurzer Zeit ausgewaschen und zentrifugiert. Will man gleichzeitig kupfern, so setzt man dem Farbbade eine alkalische Kupferlösung zu. Bei diesem Verfahren erspart man die Kosten für die Heizung, nützt den Farbstoff vollständig aus und deckt außerdem noch die von unvollständigem Entfetten herrührenden Bleichflecke leichter. *Sd.*

S. Wallach u. Co. und Camille Schön in Mühlhausen i. E. Verfahren zur Befestigung von Farben auf der Faser mittels der Ammoniak- oder Bisulfitverbindungen des Formaldehyds und Leim oder Caseïn. [D. R.-P. Nr. 103576][2]). — Zum Ersatze der Albuminfarben im Kattundruck werden den in bekannter Weise mit Leim- oder Caseïnlösung versetzten Farben die Ammoniak- oder Bisulfitverbindungen des Formaldehyds zugesetzt. Die so hergestellten Druckfarben koagulieren durch Wochen hindurch nicht und liefern nach dem Drucken, Erhitzen und Dämpfen der Farbe unlösliche, auf der Faser vollständig fixierte, selbst gegen kochende Seifenlösung *widerstandsfähige Färbungen.* Es genügen 4 Proz. Formaldehyd (in Form der oben angegebenen Verbindungen) vom Gewichte des angewandten Leims. *Sd.*

Paul Bertram in Nieder-Schönhausen bei Berlin. Verfahren zum Färben von Pelzen. [D. R.-P. Nr. 104662][3]). — Die mit unterschwefligsaurem Natrium und chromsaurem Kalium vorbereiteten Pelze werden mit einer heißen Lösung von leicht oxydierbaren, dunkelfärbenden Stoffen, wie p-Phenylendiamin, p-Amidophenol, Pyrogallussäure oder einer Lösung von Holzfarben behandelt. Die Felle behalten, trotz des heißen Färbebades (selbst von 90°), ihre Geschmeidigkeit, schrumpfen nicht zusammen und werden nicht hart, wie bei den Verfahren der Patente Nr. 47349[4]) und 51073[5]). *Sd.*

---

[1]) Patentbl. 20, 792. — [2]) Daselbst, S. 518. — [3]) Daselbst, S. 792. — [4]) Daselbst 10, 343. — [5]) Daselbst 11, 311.

A. C. Marot und A. Bonnet in Troyes, Frankreich. Verfahren zum Anilinschwarzfärben unter Zusatz von Alkohol. [D. R.-P. Nr. 102232][1]). — Ungefähr ein Fünftel des Wassers der gebräuchlichen *Anilinschwarzmischungen* wird durch Alkohol ersetzt. Die Baumwolle wird besser genetzt, auch in Form von Cops gleichmäßiger durchdrungen und die Faser weniger angegriffen. *Sd.*

Herrmann Kunz-Krause. Beiträge zur Kenntnis der Pflanzenstoffe. Fragmente zu einer Monographie der Tannoide[2]). — Die schätzenswerte Arbeit enthält auf Grund früherer Arbeiten des Verfassers[3]) eine Klassifikation über das Gebiet der Gerbstoffe und zerfällt in die folgenden Abschnitte. 1. Die sogenannten Gerbstoffe und ihre Bedeutung für die Pflanze. 2. Versuch einer Klassifikation der Gerbstoffe. 3. Systematische Klassifikation der Tannoide. 4. Über die Beziehungen zwischen der Konstitution der Tannoide und ihrem Verhalten zu Reagenzien. 5. Die natürlichen Umwandlungsprodukte der Tannoide, Beziehungen dieser letzteren zu den Phlobaphenen und zu anderen Gruppen von Pflanzenstoffen. In betreff der Einzelheiten sei auf die Originalabhandlung verwiesen. *Gthr.*

Gustav Ullmann. Prüfungsmethode der in der Färberei verwendeten Gerbmaterialien und der basischen Farbstoffe. [Vorläufige Mitteilung][4]). — Die vom Verfasser vorgeschlagene Methode gründet sich auf die Bildung des Tanninantimonfarbstofflackes außerhalb der Faser und die indirekte Bestimmung des für eine bekannte Menge einer Tannintype verbrauchten Quantums eines in seiner Stärke unbekannten basischen Farbstoffes, bezw. des für eine bekannte Menge Farbstoff verbrauchten, in seiner Qualität zu bestimmenden Gerbmaterials. Das Metalltannat zieht den Farbstoff sehr intensiv und quantitativ an und gibt einen Lack, dessen Löslichkeit im kalten Wasser so gering ist, daß sie bei der Bestimmung vernachlässigt werden kann. Gibt man daher zu der aus Tannin und einem für dieses hinreichenden Quantum eines Antimonsalzes gebildeten Fällung die Lösung eines basischen Farbstoffes im Überschusse zu, so tritt quantitativ so viel Farbstoff in das Antimontannat ein, als dem vorhandenen Tannin entspricht, und der gebildete Lack fällt als in kaltem Wasser fast unlösliche Flocken aus. Man filtriert dann vom Lack ab und bestimmt den noch vorhandenen, unverbrauchten Farbstoff kolorimetrisch in

---

[1]) Patentbl. 20, 318. — [2]) Separatabdruck; Ref. Chem. Centr. 70, I, 559. — [3]) Pharm. Centr.-H. 39, 401; JB. f. 1898, S. 2145. — [4]) Chemikerzeit. 23, 1014—1015.

einem Teil des auf ein bestimmtes Quantum aufgefüllten Filtrates. Nach dieser Methode kann ein der Qualität nach unbekannter Farbstoff durch ein als Type geltendes Tannin und umgekehrt durch einen bekannten Farbstoff ein Gerbmaterial bewertet werden. *Min.*

Päßler und Spanjer. Zur Säurebestimmung in sauren Gerbebrühen [1]). — Die Verfasser haben die Methode von Koch zur Bestimmung des Säuregehaltes der Gerbebrühen in folgender Weise modifiziert: 25 ccm Brühe werden mit 25 ccm Leimlösung versetzt (2 g Gelatine in 1 Liter Wasser). Man läßt dann titrierte $Ba(OH)_2$-Lösung zufließen und bestimmt den Neutralisationspunkt durch Tüpfeln auf empfindlichem Lackmuspapier. Aus den verbrauchten Kubikcentimetern $Ba(OH)_2$-Lösung berechnet man den Säuregehalt der Brühe und drückt denselben in Gramm Essigsäure in 100 ccm Brühe aus. Da die Leimlösung zuweilen schwach sauer reagiert, so ist der Säurewert derselben durch Anstellung eines blinden Versuchs zu ermitteln und bei der Analyse der Brühen zu berücksichtigen. Statt der $Ba(OH)_2$-Lösung läßt sich natürlich zum Titrieren auch KOH- oder NaOH-Lösung von bestimmtem Gehalt verwenden. *Min.*

F. Guthrie. Über die Verwendung von Seide als Absorptionsmittel bei der Gerbstoffanalyse [2]). — Der Vorschlag von Vignon [3]), *Seide* als Gerbstoffabsorptionsmittel zu benutzen, ist nicht zu empfehlen. Schon *Tannin* gibt, vermutlich infolge eines Gehaltes an Gallussäure, bei wiederholter Behandlung mit Seide stets neue Substanzmengen an dieselbe ab. *Fa.*

M. O'Callaghan und J. Randall. Sumach und seine Verfälschungen [4]). — Die hauptsächlichsten Fälschungsmittel sind die Blätter von *Pistacia lenticus* und *Tamarix africana*. Sind die ersteren zugegen, so zeigen wässerige Auszüge auch nach dem Filtrieren Opaleszenz, im zweiten Falle gibt chromsaures Kalium einen olivengrünen, Cyankalium einen dunklen Niederschlag. Außerdem ist die mikroskopische Prüfung zu empfehlen. Von 25 Mustern waren nur 3 rein. *Fa.*

John Pullmann u. Edward England Pullmann in London. Verfahren zum Äschern von Häuten und Fellen. [D. R.-P. Nr. 102643] [5]). — Die Felle oder Häute werden mit einer Kalksalzlösung durchtränkt, hierauf auf der Fleischseite mit einer Ätzalkalilösung be-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 686—638. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 252—253. — [3]) JB. f. 1898, S. 2146. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 105—106. — [5]) Patentbl. 20, 356.

strichen, welche die Haut durchdringt und sich mit dem Kalksalze unter Bildung von Calciumhydroxyd umsetzt, ohne daß die Haare mit der Ätzlauge in Berührung kommen. *Sd.*

C. J. Gruthölter in Leipzig-Gohlis. Gerbverfahren. [D. R.-P. Nr. 104546][1]). — Der Narben der Haut wird zuerst mit einer konzentrierten Gerbstofflösung von 20° Bé, die mit Glycerin, Zucker, Dextrin, Gummi, Salzen u. s. w. versetzt ist, bestrichen; hierauf werden die Häute in gewöhnlicher starker Gerbbrühe fertig gegerbt. Durch die Vorgerbung werden die Poren der Häute nicht verstopft, wie dieses beim direkten Einbringen der Häute in starke Gerbbrühen der Fall ist. *Sd.*

Lepetit, Dollfus u. Gansser in Mailand. Verfahren zur Darstellung von leicht löslichen Gerbextrakten unter Entfärbung derselben. [D. R.-P. Nr. 103725][2]). — Quebracho-, Hemlock- und Fichtenextrakte werden mit alkalisch reagierenden Zusätzen mit oder ohne Zusatz von Sulfiten in der Hitze behandelt[3]). *Sd.*

Hermann Schmidt in Hamburg-Uhlenhorst und Jules Landini in Hamburg. Verfahren zum Gerben bei steigender Konzentration der Brühe und analog anwachsendem Druck in dem Gerbebehälter. [D. R.-P. Nr. 103398][4]). — Die Häute werden mit kontinuierlich stärker werdenden Brühen und entsprechend anwachsendem Drucke behandelt, um die Eintrittsgeschwindigkeit des Gerbstoffes in die Blößen auf konstanter Höhe zu erhalten. *Sd.*

H. Schaaf in Kalk a. Rh. Schnellgerbverfahren mittels Alaun. [D. R.-P. Nr. 101070][5]). — Die in üblicher Weise vorbereitete Haut wird auf der Fleischseite mit einer Alaun- oder Alaunkochsalzlösung, deren Siedepunkt nicht unter 110° liegt, behandelt. *Sd.*

George Benda et frère in Paris. Verfahren zur Darstellung eines Gerbmaterials für chromgares Leder. [D. R.-P. Nr. 104279][6]). — Ein lösliches, doppelt chromsaures Salz wird mit Glucose, Stärke u. s. w. bei Gegenwart einer zur Bildung von Cr_2Cl_6 ungenügenden Menge Salzsäure reduziert. Die hauptsächlich das Chlorid $Cr_2(OH)_5Cl$ oder das molekulare Gemisch $Cr_2(OH)_6 + Cr_2(OH)_4Cl_2$ enthaltende Lösung wird zum Gerben für chromgares Leder verwendet. *Sd.*

Alfred Ziegler in Pilsen. Verfahren zur Gerbung tierischer Haut durch wechselnde Anwendung von Sulfitcelluloseablauge und Metalllösungen in getrennten Bädern. [D. R.-P. Nr. 105669][7]). —

---

[1]) Patentbl. 20, 697. — [2]) Daselbst, S. 533. — [3]) Vergl. daselbst 18, 289. — [4]) Daselbst 20, 734. — [5]) Daselbst, S. 9. — [6]) Daselbst, S. 626. — [7]) Daselbst, S. 905.

Die tierische Haut wird einerseits mit Sulfitcelluloseablauge, andererseits mit Lösungen der Alkalichromate oder wasserlöslicher Salze des Aluminiums, Eisens, Kupfers, Chroms in getrennten Bädern behandelt. Das erhaltene *Leder* soll das durch Mineralgerbung erzeugte an Güte bedeutend übertreffen. *Sd.*

A. Brauer in Lüneburg. Verfahren zur Extraktion von Gerbstoff aus Leder und zur Vorbereitung desselben zur Leimgewinnung. [D. R.-P. Nr. 103981][1]). — Das Leder wird unter Druck mit Ammoniaklösung behandelt und hierdurch der *Gerbstoff* aus dem Leder extrahiert und dieses zur Leimbereitung vorbereitet. *Sd.*

Wilhelm Zopf. Zur Kenntnis der Flechtenstoffe. (Sechste Mitteilung)[2]). — Aus Sticta aurata Act. war es Verfasser gelungen, durch Ausziehen mit Äther einen Körper zu isolieren, den er *Stictaurin* nannte. Die dünnen Tafeln schmelzen bei 211 bis 212°. Das Stictaurin wird beim Kochen mit angesäuertem absolutem Äthylalkohol gespalten in das rote *Calycin* vom Schmelzp. 241 bis 243° und in die gelbe *Äthylpulvinsäure* vom Schmelzp. 127°. Das Stictaurin ist also ein Pulvinsäurederivat. Es gibt in Chloroformlösung mit Kalilauge die Calycinreaktion, blutrote Färbung an der Trennungsfläche beider Flüssigkeiten. Schüttelt man eine Lösung des Stictaurins in gleichen Teilen Ligroin und Benzol mit verdünnter Kalilauge, so scheidet sich aus der gelbgefärbten Ligroin-Benzollösung *Pulvinsäureanhydrid*, kleine Prismen vom Schmelzp. 221 bis 222°, ab. Beim Kochen von Stictaurin mit Essigsäureanhydrid entsteht ein citronengelber Körper vom Schmelzp. 212°, der nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung eine Kristallstrukturverbindung von Pulvinsäuredilacton, $C_{18}H_{10}O_5$, und *Calycin*, $C_{18}H_{12}O_5$, ist. Das Stictaurin ist ferner noch enthalten in Candelaria vitellina (Ehrh.), Candelaria concolor und Gyalolechia aurella (Hoffm.). Der von Hesse[3]) aus candelaria concolor isolierte rote Farbstoff, den er als Dipulvinsäure auffaßt, ist wahrscheinlich ebenfalls Stictaurin. — Die bisher aus einer einzigen Flechte, der Parmelia caperata, von Hesse dargestellte *Caperatsäure* gewann Verfasser auch aus dem Platysma glaucum (L.) und dem Mycoblastus sanguinarius. Die *Lichesterinsäure*, bisher nur aus dem isländischen Moos dargestellt, findet sich auch in Platysma cucullatum. *Usninsäure* wurde nachgewiesen in Platysma cucullatum, Platysma diffusum und Alectoria ochroleuca. Die

[1]) Patentbl. 20, 553. — [2]) Ann. Chem. 306, 282—321. — [3]) JB. f. 1898, S. 2152.

Barbatinsäure wird auch von Alectoria ochroleuca erzeugt. Die *Lecanorsäure* befindet sich in Psora ostreata (Hoffm.) und in Urceolaria cretacea und einigen Parmeliaceen. Sie wird bei allen diesen Flechten im Mark abgeschieden, das sich infolgedessen mit Chlorkalklösung blutrot färbt. Die Parmelialsäure hat sich bei näherer Untersuchung als Lecanorsäure erwiesen. Parmelia glomellifera (Nyl.) enthält einen neuen farblosen, kristallisierenden Körper, das *Glomelliferin*. Die als äußerst verbreiteter Flechtenstoff nachgewiesene *Atranorsäure* ist auch in Platysma glaucum, Mycoblastus sanguiniarius und Parmelia omphalodes vorhanden. Lecidea sudetica erzeugt *Salarinsäure*. In Lecidea confluens (Fr.) fand Verfasser einen neuen farblosen, kristallisierenden Stoff, das *Confluentin*, im Platisma diffusum das ebenfalls neue *Diffusin*. *Stereocaulsäure* kommt auch im Stereocaulon pileatum Act. und Parmelia omphalodes vor. *Op.*

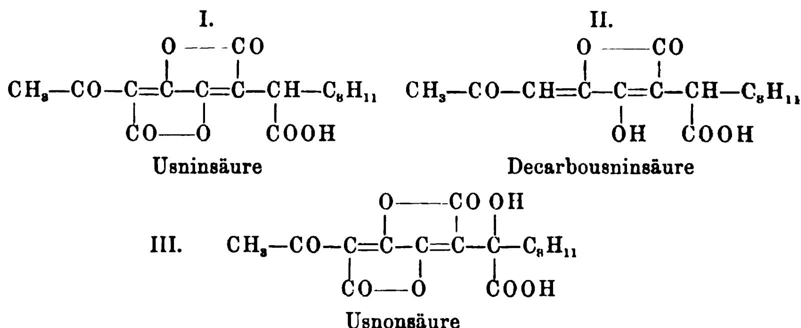
Oskar Widmann. Zur Kenntnis der Usninsäure[1]). — *Usninsäure*, $C_{18}H_{16}O_7$. Von der in vielen Flechten vorkommenden Usninsäure gibt es drei Arten: *Dextrousninsäure*, bei 203° schmelzend, *Lävousninsäure*, ebenfalls bei 203° schmelzend, und *inaktive Usninsäure* vom Schmelzp. 191 bis 192°. Die früheren schwankenden Angaben über den Schmelzpunkt der Usninsäure rühren daher, daß die verschiedenen Forscher Gemische von diesen Säuren unter den Händen hatten. Weder Vegetationsort bezw. Breitengrad oder Höhe über dem Meere, noch die Jahreszeit üben einen merklichen Einfluß auf die Art der in den Flechten befindlichen Usninsäure aus. Dagegen können sowohl die Qualität hinsichtlich optischer Aktivität als auch die Quantität der Usninsäure nicht nur für verschiedene Arten, sondern auch für verschiedene Varietäten derselben Art ganz verschieden sein. Verfasser gibt die verschiedenen Daten für die physikalischen Eigenschaften der drei Säuren. Außer den monometallischen Salzen gibt es noch zwei andere Reihen von Salzen; diese Verhältnisse lassen sich am besten dadurch erklären, daß die Usninsäure neben dem Carboxyl mindestens noch einen Lactonring enthält. Die Usninsäure gibt keine Ester und wird äußerst leicht oxydiert. Als Endprodukt ergeben sich Kohlensäure, Essigsäure, Oxalsäure und Usnonsäure. Da die Usninsäure sich weder acetylieren noch benzoylieren läßt, enthält sie kein freies Hydroxyl. Bei der Behandlung mit Jod und Kalilauge wird Jodoform gebildet. Sie enthält also ein direkt mit einem Carbonyl- oder einem Carbinolrest vereinigtes Methyl. —

[1]) Ann. Chem. 310, 230—301.

Von Hydroxylamin in alkalischer Lösung wird die Säure leicht angegriffen. Das inaktive *Usninsäureoxim*, $C_{18}H_{16}O_6 = N.OH$, erhält man entweder in dieser Weise oder durch Zusammenbringen von alkoholischen Lösungen gleicher Mengen d- und l-Oxim. Das inaktive Oxim schmilzt bei 243 bis 244° und wird von warmem Essigsäureanhydrid unter Bildung des *Acetoxims der i-Usninsäure*, $C_{18}H_{16}O_6 = NOCOCH_3$, hellgelbe Nadeln oder Blättchen vom Schmelzp. 194°, aufgenommen. Mischt man die Lösung von d-Usninsäure mit einer alkoholischen Lösung von etwas mehr als zwei Molekülen Hydroxylaminacetat, so entsteht *d-Usninsäureoximanhydrid*, $C_{17}H_{15}O_5 {<}\!\begin{smallmatrix}N\\C\end{smallmatrix}\!{>} O$, vom Schmelzp. 230°. Bei der Einwirkung von Natriummethylat auf *α*-Usninsäureoximanhydrid entsteht ein Körper von der Zusammensetzung $C_{19}H_{19}NO_7$, der in kurzen, hellgelben, quadratischen Prismen vom Schmelzp. 147° kristallisiert. Die *Semicarbazone der drei Usninsäuren*, $C_{18}H_{16}O_6 = N.NHCONH_2$, wurden durch geeignete Behandlung mit salzsaurem Semicarbazid erhalten. Die d- und l-Formen zersetzen sich plötzlich bei 219 bis 220°, das inaktive Semicarbazon bei 211°. Weiter wurden die drei *Usninsäureanilide*, $C_{18}H_{15}O_6 . NHC_6H_5$, dargestellt und ihre Eigenschaften beschrieben. Bei der Einwirkung von zwei Molekülen Hydroxylaminacetat auf das d-Anilid entstand das *α-Usninsäureoximanilid*, $C_{24}H_{22}N_2O_6$. i-Usninsäure liefert beim Erhitzen mit konzentriertem Ammoniak i-Usninsäureamid, $C_{18}H_{15}O_6 . NH_2$, rhombische Tafeln vom Schmelzp. 245 bis 246°. *Das Piperidinsalz der i-Usninsäure*, $C_{18}H_{16}O_7 . C_5H_{11}N$, schmilzt bei 191°. Beim Kochen von gleichen Teilen Phenylhydrazin und d-Usninsäure, bezw. i-Usninsäure entstehen *d-* bezw. *i-Usninsäurebisphenylhydrazidanhydrid*, $C_{30}H_{26}N_4O_4$. Das erstere schmilzt bei 233°, das letztere bei 267°. In anbetracht der Existenz der oben beschriebenen Verbindungen darf man wohl als sicher ansehen, daß die Usninsäure außer einem Carboxyl mindestens ein Carbonyl enthält; um zu ermitteln, ob dies unmittelbar mit dem Carboxyl oder vielleicht mit einem zweiten Carbonyl vereinigt ist, wurde die Usninsäure mit m-p-Toluylendiamin behandelt, wobei in solchem Falle ein Chinoxalinderivat zu erwarten war. Es entstand jedoch das *m-p-Toluylendiamid von i-Usninsäure*, $C_{18}H_{15}O_6 . NH . C_6H_3 {<}\begin{smallmatrix}CH_3\\NH_2\end{smallmatrix}$. *Über die Decarbousninsäure*, $C_{17}H_{18}O_6$. Diese bereits früher von Paternò, Hesse[1]) und Zopf[2]) unter-

[1]) JB. f. 1895, S. 2131. — [2]) Daselbst, S. 2125 ff.

suchte Säure stellte Verfasser durch Erhitzen von Usninsäure mit dem vierfachen Gewicht Alkohol im zugeschmolzenen Rohr auf 150° dar. Sie besitzt nach mehrmaliger Reinigung den Schmelzp. 176 bis 177°. Die Verbindung ist stets inaktiv und bildet nicht kristallisierbare Salze. Aus der Titration der Säure ergibt sich, daß die Säure zweibasisch ist. Sie ist sehr unbeständig und verharzt bei Einwirkung verschiedener Agentien noch leichter als die Usninsäure. Bei zehnstündigem Digerieren von Decarbousninsäure mit Essigsäureanhydrid entsteht die bei 120 bis 121° schmelzende *Acetyldecarbousninsäure*, $C_{17}H_{17}O_5.O.COCH_3$. Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von äquimolekularen Mengen der Säure mit Hydroxylaminacetat entsteht ein *Oximanhydrid der Säure* $C_{17}H_{17}NO_5$, weiße Nadeln vom Schmelzp. 214°, die beim Kochen mit Essigsäureanhydrid das *Acetylderivat*, $C_{17}H_{16}O_4 = NO.COCH_3$, bilden. Das *Phenylhydrazinderivat der Decarbousninsäure*, $C_{17}H_{16}O_3(N_2HC_6H_5)_2$, kristallisiert in lanzettförmigen Blättern vom Schmelzp. 210°. Die Säure bildet ein *Hydrazon*, $C_{17}H_{18}O_5.N_2H_2$, vom Schmelzp. 237°. *Decarbousninsäureanilid*, $C_{17}H_{17}O_5.NHC_6H_5$, liefert kein Acetylderivat. Die Decarbousninsäure gibt kein Ammoniakderivat. Bei der Darstellung der Säure aus Usninsäure wird noch eine bei 197° schmelzende Säure erhalten, die *Isodecarbousninsäure*, $C_{17}H_{18}O_6$. — *Über die Usnonsäure.* Die durch vorsichtige Oxydation aus Usninsäure erhaltene *Usnonsäure*, $C_{18}H_{16}O_8$, ist äußerst unbeständig. Die gelben, rhomboidalen Tafeln schmelzen bei 160°. Bei der Titration erweist sie sich als zweibasisch. Auf Grund vorliegender Versuche, die eingehend diskutiert werden, stellt Verfasser folgende Konstitutionsformeln auf.



Die Gruppe C_8H_{11} ist wahrscheinlich rein aliphatisch und zwar $-CH_2-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH_3$. *Op.*

W. Bräutigam. Über Solanthsäure[1]). — Aus Helianthus annuus gelang es dem Verfasser, eine Säure zu isolieren, die er *Solanthsäure* nennt, und die die Zusammensetzung $C_9H_{10}O_{10}$ besitzt. Bei 144° schmilzt die Säure und sublimiert, ohne sich zu zersetzen. Es werden einige Salze dieser Säure (Kalium-, Silber-, Baryum-, Kupfer- und Eisensalz) beschrieben. *Op.*

Glucoside.

Hugh Ryan. Synthetische Darstellung von Glucosiden[2]). — Die Darstellung geschah in der Weise, daß zu der Lösung eines *Phenols* (1 Mol.) in alkoholischer Kalilauge (1 Mol.) eine Lösung von *Acetochlorglucose* (1 Mol.) zugefügt wurde. Zur Darstellung der letzteren wird reine, wasserfreie, kristallisierte Glucose (18 g) mit Acetylchlorid (39 g) in einer verschlossenen Röhre 24 bis 30 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. *β-Naphtylglucosid*, $C_6H_{11}O_5 . O . C_{10}H_7$, bildet lange Nadeln vom Schmelzp. 184 bis 186°, löslich in Alkohol und heißem Wasser, fast unlöslich in Benzol, Petroläther, kaltem Wasser und Äther, von unangenehmem Geschmack. Es reduziert Fehlingsche Lösung, wird durch verdünnte Säuren und durch Emulsin zersetzt, ist aber gegen verdünnte Alkalien beständig. *p-Nitrophenol* ließ sich durch obiges Verfahren nicht in ein Glucosid überführen. *p-Kresylglucosid*, $C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4.CH_3$, bildet Nadeln vom Schmelzp. 175 bis 177°. Es reduziert Fehlingsche Lösung erst nach der Hydrolyse, ebenso das *o-Kresylglucosid*, welches ebenfalls in Nadeln kristallisiert, bei 163 bis 165° schmilzt und intensiv bitter schmeckt, und das *Carvacrylglucosid*, $C_6H_{11}O_5.O.C_6H_3(CH_3).C_3H_7 + {}^1/_2 H_2O$. Letzteres bildet wiederum schöne Nadeln, welche bei 118° weich werden und unscharf bei 135° schmelzen. Es löst sich langsam, aber vollständig und ohne Zersetzung in verdünnter Natronlauge. Durch Einwirkung von *Acetochlorgalactose* auf *β-Naphtol* wurde ein noch nicht näher untersuchtes *β-Naphtylgalactosid* erhalten. *Fa.*

K. Puriewitsch. Über die Spaltung der Glucoside durch die Schimmelpilze[3]). — Verfasser studierte die Spaltung der *Glucoside* durch Schimmelpilze und konnte nachweisen, daß die letzteren (Aspergillus niger, Aspergillus glaucus, Penicillium glaucum) die Glucoside, die ihnen als Nahrung dienen: Salicin, Helicin, Arbutin, Coniferin, Äsculin, Phloridzin, Hesperidin zum Teil

---

[1]) Pharm. Zeitg. 44, 638. — [2]) Chem. Soc. J. 75, 1054—1057. — [3]) Ber. d. deutsch. bot. Ges. 16, 368—377.

quantitativ in Glucose und Benzolderivate spalten. Die Glucose wird vom Pilzmycel aufgenommen, das Benzolderivat bleibt unverändert in Lösung oder wird gleichfalls aufgenommen. Die Spaltung der Glucoside durch lebende Pilzmycelien geht in derselben Weise vor sich, wie durch Emulsin. Eine Ausnahme bildet das Amygdalin, welches dabei anders zerfällt, und zwar ähnlich der Spaltung durch Alkalien oder Invertin. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Zucker oder Stärke tritt die Glucosidspaltung erst nach vollständiger Assimilation der Kohlenhydrate ein. *Gthr.*

Hugo Schiff. Amygdalinamidoxim [1]. — *Amygdalin* liefert beim Behandeln mit Hydroxylaminchlorhydrat, Natriumcarbonat und Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur ein *Amidoxim* von der Zusammensetzung $(C_{12}H_{21}O_{10}).O.CH(C_6H_5).C(NH_2):NOH + 3H_2O$. Die neue Verbindung bildet weiße Kristalle, ist in Wasser reichlich löslich, weniger in wässerigem Alkohol, fast unlöslich in absolutem Alkohol, in Benzol und in Chloroform. Der Geschmack ist kaum mehr bitter. Die wasserfreie Substanz zersetzt sich gegen 160° unter Aufblähung, aber ohne deutlichen Schmelzpunkt. Das Amidoxim zersetzt sich auch schon beim Kochen der wässerigen Lösung und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure farblos auf; es ist stärker linksdrehend als seine Stammsubstanz. Kristallisiertes Amidoxim zeigte $[\alpha]_D = -72{,}2^\circ$, Amygdalin vom Schmelzp. 214° $[\alpha]_D = -41{,}1^\circ$. Mit wenig Kupfersulfat und Kali entsteht in der wässerigen Lösung des Amidoxims ein grüner, flockiger Niederschlag, der sich in überschüssigem Kali mit grüngelber Farbe löst. Amygdalinamidoxim löst sich, wie auch das Amygdalin selbst, gut in Phenol auf, und diese Lösungen konnten zur vergleichenden Kryoskopie der beiden entwässerten Substanzen benutzt werden. Die Versuche ergaben für beide Körper das einfache Molekulargewicht. In Äther, Benzol oder Aceton (alle wasserfrei) sind beide Verbindungen auch beim Kochpunkte nur sehr wenig löslich; etwas mehr in kochendem absolutem Alkohol, woraus Amygdalin beim Erkalten in glänzenden Schuppen kristallisiert. *Min.*

J. S. Surie. Die wirksamen Bestandteile in den Blättern der Bixa Orellana [2]. — In den Blättern der Bixa Orellana findet sich ein aus wässeriger Lösung durch Bleiacetat fällbares *Glucosid*, das beim Kochen mit wenig Salzsäure in einen unlöslichen, beim Schmelzen mit Alkali ein Phloroglucinderivat liefernden Körper

---

[1] Ber. 32, 2699—2702. — [2] Nederl. Tijdschr. Pharm. 10, 335—338; Ref. Chem. Centr. 70, I, 216.

und einen löslichen, Fehlingsche Lösung reduzierenden Körper zerfällt. *Gthr.*

S. E. Boorsma. Curangin, das Glucosid von Curanga amara Juss. [1]). — *Curangin*, $C_{48}H_{77}O_{20}$, ein in Curanga amara enthaltenes Fiebermittel vom Schmelzp. 172°, wird aus der Pflanze durch Ausziehen mit Essigäther gewonnen und in alkoholischer Lösung mit Bleiacetat und durch Entbleien des Filtrats gereinigt. Der Verdampfungsrückstand des Filtrats wird mit Alkohol-Chloroformmischung aufgenommen und das Curangin mit Äther ausgefällt. Es verliert bei 100° 7 bis 8 Proz. Wasser, ist in Alkohol, Chloroform, wasserhaltigem Aceton und Essigäther leicht löslich, wenig löslich in Äther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, in Wasser zu 0,18 Proz. Es färbt sich mit konzentrierter Salpetersäure nicht, mit Schwefelsäure lichtgelb, dann violett, mit α-Naphtol und Schwefelsäure violett, mit Thymol und Schwefelsäure rosenrot, mit Kaliumjodat und Schwefelsäure rotbraun, dann grünlich, mit Erdmanns Reagens lichtbraun, dann violett, mit Fröhdes Reagens braun, mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure lichtbraun, dann grün, mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure braunrot, mit Vanadinsäure und Schwefelsäure rot, dann grün, mit konzentrierter Salzsäure beim Erhitzen purpurrot. Jodjodkalium und Tannin geben alkohollösliche Niederschläge. Curangin gibt die Jodoformreaktion, jedoch keine Fällungen mit den Alkaloidreagenzien und löst sich in verdünnten Alkalien und Barytwasser. Eine *Benzoylverbindung*, $C_{48}H_{69}O_{20}(C_6H_5CO)_8$ (?), schmilzt bei 128°, ein *Phenylhydrazinderivat* bei 163°. Säuren spalten das Glycosid in Zucker (zum größten Teil Rhamnose) und in das aus einem ätherlöslichen und einem ätherunlöslichen Körper bestehende *Curangaegenin*. Beide Körper, federförmige Kriställchen, schmelzen bei 132°, sind in Alkohol, Essigäther, Methyl- und Amylalkohol, Aceton und Eisessig leicht löslich, sehr wenig löslich in Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich im Gegensatz zu Curangin in Natronlauge und Ammoniak. Sie färben sich mit Naphtol- und Thymolschwefelsäure braun, mit Erdmanns Reagens dunkelgelb, mit Fröhdes Reagens grün, beim Kochen mit Salzsäure purpurfarben mit grüner Fluorescenz. Wahrscheinlich geht der ätherlösliche Körper bei längerem Kochen in alkoholischer Lösung in den unlöslichen über. *Gthr.*

---

[1]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 11, 303—316, 327—336; Ref. Chem. Centr. 70, II, 991—992, 1125.

A. Edinger. Über die Molekulargröße des Digitogenins und seiner Abbauprodukte[1]). — Verfasser hat das Molekulargewicht des *Digitogenins*, $C_{15}H_{24}O_3$, der *Digitogensäure*, $C_{14}H_{22}O_4$, *Hydrodigitosäure*, $C_{13}H_{22}O_3$, *Digitsäure*, $C_{10}H_{16}O_4$, und des *Digitonins*, $C_{27}H_{46}O_{14}$, bestimmt und, je nach der Löslichkeit des betreffenden Körpers, entweder Alkohol oder Eisessig oder Naphtalin in Anwendung gebracht. Die vom Verfasser erhaltenen Resultate zeigen, daß sämtliche bisher angenommenen, oben angegebenen Formeln zu verdoppeln sind. Die in Frage kommenden Säuren sind demnach zweibasisch statt einbasisch anzunehmen. Digitosäure und Hydrodigitosäure ergaben bei den Versuchen, ihr Molekulargewicht mittels Naphtalin zu bestimmen, das Vierfache der bisher angenommenen Größe, nämlich 915 bezw. 929. Diese Werte sind aber als abnorm zu betrachten. *Min.*

H. Kiliani. Über Digitoxin und seine Spaltungsprodukte[2]). — Das Oxim der Digitoxose besitzt die Formel $C_6H_{13}O_4N$, das Lacton der entsprechenden Carbonsäure die Formel $C_7H_{12}O_5$. Diese Tatsachen zeigen, daß die *Digitoxose* zu den Zuckerarten mit offener Kette gehört[3]). Aus dem Verhalten zu Silberoxyd geht ferner hervor, daß die Digitoxose eine an Kohlenstoff gebundene CH_3-Gruppe enthält. — Durch Erhitzen von Digitoxigenin mit 50proz. Alkohol und Natronlauge in einer Druckflasche in kochendem Wasser entsteht das Natriumsalz der Dixgeninsäure, $C_{22}H_{33}O_5Na + H_2O$, welches blätterige Kristalle bildet und in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich ist. Die freie *Dixgeninsäure*, $C_{22}H_{34}O_5$, scheidet sich in Nadeln ab, welche zwischen 220 und 230° allmählich erweichen. Die Säure bildet sich aus dem Digitoxigenin nach der Gleichung $C_{22}H_{32}O_4 + H_2O = C_{22}H_{34}O_5$; das bei der Darstellung verwendete Natronhydrat kann nicht durch Soda ersetzt werden. Durch Permanganat wird die Säure in alkalischer Lösung leicht oxydiert. — Wie die kristallographische Untersuchung zeigt, ist die aus dem Digitaligenin durch Oxydation mittels Chromsäure erhaltene Substanz[4]) mit dem Toxigenon, $C_{19}H_{24}O_3$ oder $C_{20}H_{26}O_3$, aus Anhydrodigitoxigenin identisch. — Durch Erhitzen von *Digitoxin* mit 50proz. Alkohol und Natronlauge in einer Druckflasche in kochendem Wasser erhält man ein in äußerst feinen Nädelchen kristallisierendes Natriumsalz. Das aus diesem Salze mittels Chlorcalcium

[1]) Ber. 32, 339—341. — [2]) Ber. 32, 2196—2201; Arch. Pharm. 237, 446—455. — [3]) Vergl. Ber. 31, 2454; JB. f. 1898, S. 2170. — [4]) Ber. 31, 2459, 2462; JB. f. 1898, S. 2170.

gewonnene *digitoxinsaure Calcium*, $(C_{34}H_{55}O_{12})_2Ca + (?) 3 H_2O$, bildet schöne Kristalle und löst sich in 95 proz. Alkohol leichter als in Wasser. *Min.*

H. Kiliani. Über Digitalinum verum und seine Spaltungsprodukte[1]). — Über diese Arbeit wurde schon früher[2]) aus anderer Quelle[3]) berichtet. *Min.*

H. Kiliani und A. Windaus. Über Digitaleïn[4]). — Wie H. Kiliani früher[5]) gezeigt hat, ist dasjenige Material, welches Schmiedeberg als *Digitaleïn* beschrieben hat, sicher ein Gemenge, aus welchem insbesondere regelmäßig noch *Digitalinum verum* isoliert werden kann. Die Verfasser haben diese Untersuchungen fortgesetzt und festgestellt, daß sowohl in den Digitalissamen, wie in den praktisch wichtigeren Blättern ein in Wasser leicht lösliches und sicher digitalinfreies Herzgift — also ein „Digitaleïn im Sinne Schmiedebergs" enthalten ist. Das von den Verfassern isolierte Digitaleïn ist weiß, fast unlöslich in Chloroform, Äther, Benzol und in reinem Aceton, sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und in einem Gemisch von 3 Tln. Aceton mit 1 Tl. Wasser. Das Digitaleïn ist ein Glucosid; kristallisierte Spaltungsprodukte konnten bisher nicht gefaßt werden. Sehr auffällig ist das Sauerwerden der wässerigen Digitaleïnlösungen. Wahrscheinlich ist das Digitaleïn ein Lacton, welches sich durch Hydrolyse langsam in die entsprechende Säure verwandelt; ein Aldehyd liegt sicher nicht vor. Das Digitaleïn erzeugt schon bei 0,4 mg dauernde Systole. Nach Boehm ruft das reine, in Wasser sehr schwer lösliche Digitalinum verum erst zu 0,5 mg Vollwirkung hervor. Das Mercksche Digitaleïn ist ein Gemenge verschiedener wirksamer und unwirksamer Stoffe und enthält noch wesentliche Mengen von Digitalinum verum. *Min.*

H. Kiliani und A. Windaus. Über Digitogenin und seine Derivate[6]). — Nach den Resultaten der von den Verfassern ausgeführten übereinstimmenden Elementaranalysen erscheinen für das *Digitogenin* im Zusammenhange mit dem von Edinger[7]) gefundenen Molekulargewicht 528 bezw. 503 die Formeln $C_{30}H_{48}O_6$ oder $C_{30}H_{50}O_6$ oder $C_{31}H_{52}O_6$ möglich. Eine sichere Entscheidung zwischen diesen drei Formeln ist nicht möglich und muß die Frage nach der Formel des Digitogenins noch als eine offene

[1]) Arch. Pharm. 237, 455—458. — [2]) JB. f. 1898, S. 2170. — [3]) Ber. 31, 2454. — [4]) Arch. Pharm. 237, 458—466. — [5]) Daselbst 233, 299; JB. f. 1895, S. 2142 ff. — [6]) Ber. 32, 2201—2205; Arch. Pharm. 237, 466—471. — [7]) Ber. 32, 339; dieser JB., S. 2090.

betrachtet werden. — *Digitogensäure.* Die Resultate der neuen Analysen der Säure, des Magnesiumsalzes, $C_{28}H_{42}O_8Mg$, und des Cadmiumsalzes, $C_{28}H_{42}O_8Cd + H_2O$, sprechen sehr zu gunsten der Formel $C_{28}H_{44}O_8$, für die Digitogensäure. Die Verfasser bemerken, daß die Molekulargewichtsbestimmungen Edingers nur deshalb zu niedrig ausfielen, weil er Säure verwendete, die bei 100° getrocknet war; daß die Digitogensäure hierbei eine wesentliche Veränderung erleidet, wurde von den Verfassern erst später erkannt. Erhitzt man Digitogensäure in einem Reagensröhrchen kurze Zeit auf 160°, so entsteht ein Gemisch von *Digitosäure* (Schmelzp. 210°) und einer metameren Modifikation der Digitogensäure. Diese neue Verbindung, *β-Digitogensäure*, $C_{28}H_{44}O_8$, kristallisiert aus 50proz. Alkohol in großen, derben Prismen vom Schmelzp. 105°, löst sich in Wasser und ist ebenso wie die Digitogensäure zweibasisch. Die β-Säure liefert ein kristallisiertes Magnesiumsalz, ein Oxim und anscheinend auch Oxydigitogensäure. Der Digitosäure kann nach neueren Beobachtungen vielleicht die Formel $C_{27}H_{44}O_7$ statt der früher angenommenen $(2C_{13}H_{20}O_3 + H_2O) = C_{26}H_{42}O_7$ zukommen; doch ist eine bestimmte Entscheidung zur Zeit noch nicht möglich. *Oxydigitogensäure*, nach Kiliani $(2C_{14}H_{20}O_4 + H_2O)$, muß jetzt in erster Linie als $C_{28}H_{42}O_9$ aufgefaßt werden; die Säure ist dreibasisch. *Min.*

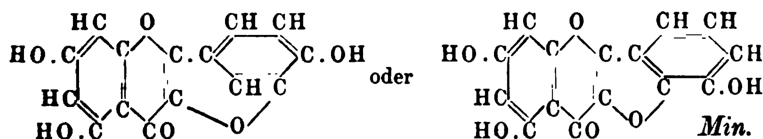
M. Cloetta. Über die Bestandteile der Folia digitalis [1]. — Kiliani hatte das Vorhandensein des sogenannten *Digitalinum verum* und des Digitonins in den Digitalisblättern bestritten, während Keller Digitalin und Digitonin auffinden konnte. Nach dem Verfasser enthalten Blätter und Samen Digitalin, Digitonin, Digitoxin und den gleichen Farbstoff, und zwar sind die Samen reicher an Digitalin, während die Blätter reicher an Digitoxin sind. *Gthr.*

Franz Fleischer. Digitoflavon, ein neuer Körper aus der Digitalis purpurea. (Mitgeteilt von E. Fromm) [2]. — Wie bereits Kiliani [3]) beobachtet hat, ist das aus dem Extrakte der Digitalisblätter mittels Äther gewonnene Digitoxin regelmäßig von einer kristallisierenden Substanz begleitet. Verfasser hat diesen Körper, welchem der Name *Digitoflavon* gegeben wurde, näher untersucht. Das als Nebenprodukt bei der Verarbeitung größerer Mengen von Digitalisblättern auf Digitoxin gewonnene Material wurde von der

---

[1]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 41, 421—427. — [2]) Ber. 32, 1184—1190; vergl. JB. f. 1898, S. 2138. — [3]) Arch. Pharm. 233, 313; JB. f. 1895, S. 2142 ff.

Firma C. F. Böhringer u. Söhne geliefert. Zur Entfernung anhaftenden Digitoxins wurde das Rohprodukt anhaltend mit Chloroform extrahiert und der Rückstand aus 70proz. Alkohol umkristallisiert. Das reine *Digitoflavon*, $C_{15}H_{10}O_6 + H_2O$, bildet gelbe Kristalle, ist in Äther wenig, in siedendem Eisessig oder Aceton mäßig, in siedendem Wasser sehr wenig löslich. Es schmilzt bei raschem Erhitzen bei etwa 320°, ist in Laugen, kohlensauren Alkalien und Ammoniak löslich, in Ammoniumcarbonat unlöslich, wird aus den alkalischen Lösungen durch verdünnte Mineralsäuren wieder abgeschieden, ist kein Glucosid und verhält sich wie ein dreiwertiges Phenol. *Digitoflavontribenzoat*, $C_{15}H_7O_6(C_7H_5O)_3$, entsteht durch Schütteln von Digitoflavon mit Benzoylchlorid und Natronlauge oder besser mit viel Sodalösung und scheidet sich aus der Chloroformlösung auf Zusatz von Alkohol in farblosen Nädelchen vom Schmelzp. 219° aus, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol sehr wenig löslich sind. *Digitoflavontriacetat*, $C_{15}H_7O_6(C_2H_3O)_3$, wird erhalten, wenn man Digitoflavon mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat kocht; weiße Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzp. 221 bis 222°. *Digitoflavontribenzolsulfonat*, $C_{15}H_7O_6(C_6H_5SO_2)_3$, wird wie das Tribenzoat mittels Benzolsulfochlorid dargestellt und kristallisiert aus Chloroformäther in feinen, weißen Nädelchen vom Schmelzp. 189°. Das Digitoflavon gehört in die Gruppe der Flavone, es enthält keine Methoxylgruppen und liefert beim Erhitzen mit Ätzkali und wenig Wasser auf 170° Phloroglucin und eine Säure, welche wahrscheinlich mit Protokatechusäure identisch ist. Versetzt man die Lösung von Digitoflavon in wenig siedendem Eisessig mit einer konzentrierten Mineralsäure, so bilden sich Additionsprodukte, welche beim Erkalten in orangeroten Nädelchen kristallisieren und durch Wasser wieder zerlegt werden. Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Semicarbazid blieben ohne Wirkung auf das Digitoflavon. Erhitzt man Digitoflavon mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 350°, so entsteht neben anderen amorphen Substanzen in geringer Menge ein Körper, welcher die Eigenschaften des Brenzkatechins besitzt. Für das Digitoflavon kommen die folgenden zwei Formeln in Betracht. (Die Formeln stimmen nicht mit der empirischen Formel.)



M. W. Beijerinck. Über Glucoside und Enzyme in den Wurzeln einiger Spiräaarten[1]. — Spiraea ulmaria, filipendula und palmata enthalten in ihren Wurzeln und in den unteren Teilen des Krautes ein Glucosid, *Gaultherin*, welches durch die Wirkung eines daneben vorkommenden Enzymes, *Gaultherase*, Methylsalicylat abspaltet. Spiraea Kamschatica enthält außer obigem Glucoside noch ein anderes, das *Spiräin*, aus welchem sich Salicylaldehyd abspalten läßt. Das Gaultherin wird aus den in Scheibenform geschnittenen Wurzelknollen der Spiraea filipendula durch Ausziehen mit stark kochendem Wasser oder siedendem Alkohol gewonnen, wobei das Enzym zerstört wird. Durch Eindampfen der Lösung erhält man das Glucosid im amorphen Zustande. Zur Gewinnung des Enzyms zerreibt man die lebenden Wurzeln derselben Spiräaart in gelinder Wärme (hierbei wird infolge der Berührung von Enzym und Glucosid letzteres zersetzt), wäscht den teigigen Wurzelrückstand mit Alkohol aus und trocknet ihn bei Bruttemperatur. Der wässerige Auszug desselben liefert durch Fällen mit Alkohol ein enzymhaltiges Präparat. Salicin und Amygdalin werden durch das Enzym nicht gespalten. Verfasser sieht in dem starken Geruch der flüchtigen Öle, welche sich aus den Glucosiden gewisser Pflanzen bei deren Verletzung bilden, einen Schutz gegen den Angriff nagender Insekten und anderer Tiere. Auch gewisse Schimmel- und Saccharomycesarten werden durch das Gaultheriaöl und namentlich durch das Kapuzinerkressenöl in ihrem Wachstume gehemmt. Hierauf will Verfasser eine Methode zur Trennung der Essigsäure- und Milchsäuremikrokokken von den leicht zerstörbaren Kahmpilzen gründen. *Kühn.*

Houdas. Beitrag zum Studium des Epheus; Darstellung des Hederins[2]. — Verfasser hat eine neue Untersuchung über die Glycoside des Epheus ausgeführt. In der vorliegenden Abhandlung wird das *Hederin*, $C_{64}H_{104}O_{19}$, beschrieben. Dieses Glycosid kristallisiert aus 90proz. Alkohol in langen, feinen Nadeln vom Schmelzp. 248°, ist in Wasser, Petroläther und Choroform unlöslich, löst sich in Äther und Benzol in Spuren, besser in Alkohol und Aceton auf. Es löst sich in der Wärme in Alkalien und Alkalicarbonaten leicht auf und zeigt in alkoholischer Lösung bei 22° $\alpha_D = 16{,}27°$. Die Spaltung mit 4proz. Schwefelsäure in der Siedehitze verläuft nach der Gleichung:



$$\underset{\text{Hederin}}{C_{64}H_{104}O_{19}} = \underset{\text{Hederose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{12}O_5} + \underset{\text{Hederidin}}{2\,C_{26}H_{40}O_4}$$

[1]) Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. [2] 5, 425—429. — [2]) Compt. rend. 128, 1463—1465; J. Pharm. Chim. [6] 10, 49—53.

Das *Hederidin* kristallisiert aus siedendem, 90proz. Alkohol in glänzenden, rhombischen Prismen vom Schmelzp. 324° und ist in Wasser, Äther, Benzol und Chloroform unlöslich. Die *Hederose*, $C_6H_{12}O_6$, kristallisiert aus Alkohol in feinen, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 155°, ist in Wasser und siedendem Alkohol sehr leicht löslich und zeigt bei 22° $\alpha_D = +102{,}66°$. Die bei der Spaltung entstandene Rhamnose kristallisierte in Prismen vom Schmelzp. 93° und zeigte $\alpha_D = +9{,}4°$. *Min.*

J. L. W. Thudichum. Einige Reaktionen des Phrenosins, des Cerebro-Galactosids aus dem menschlichen Gehirn [1]). — Das vom Verfasser im Gehirn des Menschen und einiger höherer Tiere entdeckte *Phrenosin* [2]) gibt bei der Spaltung mit Säuren oder Alkalien Neurostearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, Galactocerebrose, $C_6H_{12}O_6$, und Sphingosin, $C_{17}H_{35}O_2N$. Die Spaltung erfolgt nach der Gleichung: $C_{41}H_{79}O_8N + 2H_2O = C_{18}H_{36}O_2 + C_6H_{12}O_6 + C_{17}H_{35}O_2N$. Wird Phrenosin im Mörser mit einer konzentrierten Lösung von Merkurinitrat zerrieben, so entsteht ein in starker Salpetersäure ganz lösliches Produkt, welches daraus durch Wasser wieder gefällt wird. Der neue Körper ist in Äther leicht löslich, bildet eine schneeweiße, harte Masse und verkleistert mit Wasser. In alkoholischer Lösung entsteht mit Quecksilbernitrat ein Phrenosin-Quecksilbernitrat (N : Hg = 3 : 4), welches ein weißes Pulver bildet. Wird dieses Salz mit sehr verdünnter Salpetersäure behandelt, so entsteht unter Eliminierung eines löslichen Quecksilbersalzes ein *Dimerkuronitrat-Trimerkurioxydhydrat des Phrenosins*, $C_{41}H_{79}O_8N + 2(HgNO_3) + 3(HgO) + 2H_2O$, welches einen weißen Niederschlag bildet und beim Erhitzen auf 95 bis 105° in eine gelbe, in Äther mit roter Farbe lösliche Substanz übergeht. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade gibt das Phrenosin *Neurostearinsäure* vom Schmelzp. 84°; *Phrenylin*, eine neutrale, stickstoffhaltige Substanz vom Schmelzp. 130°; *Schleimsäure* (Galactose-Säure); eine rotgefärbte, *harzige Säure*; einen neutralen, in Äther leicht löslichen, dem Phrenylin verwandten Körper. Das *Sphingosin*, $C_{17}H_{35}O_2N$, das chemolytische Alkaloid aus Phrenosin, bildet, aus dem Sulfat abgeschieden, eine weiße Masse von der Konsistenz des Schweinefettes und vom Schmelzp. 100° und stellt in diesem Zustande ein mit vielen Molekülen Wasser verbundenes Hydrat dar. Durch vollständiges Austrocknen erhält man eine feste, pulverisierbare Masse vom Schmelzp.

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 60, 487—506. — [2]) Daselbst [2] 25, 19 u. 53, 80; JB. f. 1882, S. 1219; f. 1896, S. 1618.

75 bis 80°. Das heiße, ölige Sphingosin ist leicht in wenig Äther löslich und kann aus Äther oder aus absolutem Alkohol in Kristallen erhalten werden; es quillt in Wasser auf und ist in heißem Wasser etwas löslich. Die gelbliche Lösung des Alkaloids in Vitriolöl nimmt auf Zusatz von etwas dickem Rohrzuckersirup schnell eine tief purpurne Farbe an (Purpur- oder Oleochoidreaktion). *Salze des Sphingosins*, $(C_{17}H_{35}O_2N)_2 . H_2SO_4$, weiße, harte Masse, wird in heißem Alkohol zähe, ist löslich in Benzol und löslich in Äther bei Überschuß an Säure; $C_{17}H_{35}O_2N . HCl$, kristallisiert aus Alkohol oder Wasser in Nadeln, die eine verfilzte Masse bilden; $C_{17}H_{35}O_2N . HNO_3$, wird aus Alkohol oder Amylalkohol umkristallisiert und ist ein fester, harter, weißer, kristallinischer Körper; in heißem Wasser löst es sich klar und farblos auf; die konzentrierte Lösung ist schleimig oder ölig; das Nitrat gibt mit Metallnitraten einige Fällungsreaktionen. Das Sphingosin gibt mit Platinchlorid und mit Pikrinsäure dicke Niederschläge. Mit salpetersaurem Quecksilberoxyd entsteht aus dem Nitrat der Base die Verbindung $C_{17}H_{35}O_2N + HgNO_3$, weißer, kreidiger Niederschlag, unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Salzsäure; verliert beim Kochen mit Wasser alle Salpetersäure und verwandelt sich in *Sphingosinquecksilberoxyd*, $C_{17}H_{35}O_2N . HgO$, welches beim Kochen mit Salpetersäure eine mit der Palmitinsäure isomere Säure liefert. Versetzt man die Lösung eines Gemisches von Sphingosin und Psychosin in salpetersaurem Wasser mit einer wässerigen Platinchloridlösung, so erhält man ein Doppelsalz von der Formel $(C_{17}H_{35}O_2N . HCl)(C_{23}H_{45}O_7N)PtCl_4$, welches aus Alkohol in feinen Nadeln kristallisiert, löslich in Äther, unlöslich in Salzsäure ist. Das Sphingosyl ist das stickstoffhaltige Radikal des Phrenosins, des Kerasins und auch der zweite stickstoffhaltige Kern in dem Monophosphatid *Sphingomyelin*, $C_{58}H_{121}O_{10}N_2P$, welches beim Behandeln mit Baryt Neurin, mit Chlorcadmium einen Niederschlag, $C_{51}H_{99}O_{10}N_2P + 2 CdCl_2$, liefert. Das Phosphatid enthält kein Glycerol und liefert keine Glycerophosphorsäure. Das Sphingosin ist ein Heilmittel von besonderer Wirkungskraft in Krankheiten des Nervensystems und der Medulla. ***Min.***

A. P. N. Franchimont. Über das Plumierid. (Erste Mitteilung)[1]). — Das von Boorsma zuerst beschriebene *Plumierid* ist, wie die Versuche des Verfassers zeigen, mit dem von E. Merck ebenfalls aus Plumiera acutifolia isolierten Bitterstoff identisch. Das Plumierid löst sich in heißem Wasser leichter als in kaltem

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 334—350.

und kristallisiert mit Kristallwasser; aus Essigester, in welchem das Plumierid schwer löslich ist, scheidet es sich in wasserfreien, rhombischen Prismen aus, die in Wasser und in absolutem Alkohol schwer, in Methylalkohol sehr leicht löslich sind. Plumierid zeigt in wässeriger Lösung bei 20° $\alpha_D = -106,64°$, in alkoholischer Lösung $\alpha_D = 1,37°$ und schmilzt bei 153°; das wasserfreie Plumierid schmilzt nicht. Beim Kochen mit 5 proz. Salzsäure unter Rückfluß gibt das Plumierid Glucose, es ist daher ein Glucosid. Beim Behandeln mit 10 proz. Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur geht es in *Plumieridinsäure* über, welche leicht kristallisiert, in kaltem Wasser und in Methylalkohol wenig löslich, in Äthylalkohol fast unlöslich, in Äther, Chloroform und Benzol unlöslich ist. Die Säure zersetzt sich beim Erhitzen über 200°, ohne zu schmelzen, zeigt in wässeriger Lösung $\alpha_D =$ etwa $-124°$ und ist noch ein Glucosid. Das Baryumsalz ist in Wasser löslich; das Kaliumsalz bildet in Alkohol unlösliche, in Wasser leicht lösliche Kristalle. *Min.*

A. P. N. Franchimont. Über das Plumierid. (Berichtigung)[1]. — In seiner Mitteilung über das *Plumierid*[2]) hatte Verfasser irrtümlich angegeben, daß Boorsma bei den Analysen des Glucosids im Mittel $C_{40,66}$ und $H_{6,04}$ gefunden hatte. In Wirklichkeit fand Boorsma $C_{50,66}$ und $H_{5,95}$. *Min.*

P. Cazeneuve und P. Breteau. Über das Solanin[3]). — Die Zusammensetzung des *Solanins* entspricht nach Zwenger und Kind[4]) der Formel $C_{43}H_{71}O_6N$, nach Kletzinsky[5]) der Formel $C_{21}H_{35}O_7N$, nach Hilger[6]) der Formel $C_{42}H_{87}O_{15}N$ und nach Firbas[7]) der Formel $C_{52}H_{93}O_{18}N$. Das von den Verfassern analysierte Solanin wurde in folgender Weise gewonnen. Kartoffelkeime (bis 10 cm lang) wurden mit dem halben Gewicht gelöschten Kalkes verrieben, die Mischung an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und dann mit 93 proz. Alkohol extrahiert. Die schwach gelblich gefärbte, alkoholische Lösung wird im Vakuum bei 40 bis 45° bis zur Sirupkonsistenz eingedampft und die beim Erkalten abgeschiedenen Kristalle mit Ligroin und Äther gewaschen. Das so gewonnene Produkt schmilzt nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol bei 250°, bildet farblose, leichte, seideglänzende Nadeln, ist in Wasser und Äther un-

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 477. — [2]) Vergl. vorstehendes Referat. — [3]) Compt. rend. 128, 887—890; Bull. soc. chim. [3] 21, 428—431; J. Pharm. Chim. [6] 9, 465—468. — [4]) Ann. Chem. 118, 129. — [5]) Bull. soc. chim. 7, 452. — [6]) Ann. Chem. 195, 321. — [7]) Monatsh. Chem. 10, 543; JB. f. 1889, S. 2027 f., 2107.

löslich und löst sich schwer in kaltem, leichter in heißem Alkohol. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{28}H_{47}O_{10}N + 2H_2O$. Das Solanin besitzt basische Eigenschaften, löst sich in verdünnter Salzsäure auf und liefert bei der Hydrolyse mit Salzsäure eine in Äther lösliche, kristallinische, bei 190° schmelzende Substanz (Solanidin?) und einen reduzierenden Zucker, welcher ein Osazon gibt. Das von den Verfassern gewonnene Solanin färbt sich mit Schwefelsäuremonohydrat kaum gelb; diese Färbung wird an den Rändern mit der Zeit schwach rosa und dann violett. Mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) entsteht eine farblose Lösung, die nach langer Zeit kaum rosa wird. Mit Salzsäure (spez. Gew. 1,171) bleibt das Solanin der Verfasser ganz farblos, mit einem warmen Gemisch von absolutem Alkohol (9 Tln.) und Schwefelsäuremonohydrat (6 Tln.) färbt es sich hellgrün. *Min.*

Bauer. Über Solaningehalt von Speisekartoffeln und über eine scharfe Reaktion zum Nachweis des Alkaloids [1]. — Bei der Untersuchung von gesunden, gekochten und nachher geschälten Kartoffeln des Jahrgangs 1897 und 1898 nach der Methode von G. Meyer [2]) fand Verfasser 0,02 g resp. 0,026 g Solanin in 1 kg. Als ein durchaus zuverlässiges Reagens zum Nachweis sehr geringer Mengen Solanin hat sich nach den Beobachtungen des Verfassers die Lösung der *Tellursäure* in mäßig verdünnter Schwefelsäure erwiesen. Dieselbe erzeugt, mit dem Alkaloid auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, eine intensiv himbeerrote Färbung, welche zwei bis drei Stunden bestehen bleibt. Mit anderen Alkaloiden, wie Atropin, Morphin, Chinin u. s. w., tritt diese Reaktion nicht ein. *Min.*

H. Ritthausen. Über die Zusammensetzung des Vicins [3]. — Aus dem Mittel sämtlicher Analysen ergibt sich für das *Vicin* [4]) ungezwungen die empirische Formel $C_8H_{15}N_3O_6$. Da das Vicin beim Erhitzen mit Schwefelsäure Zucker abspaltet, demnach ein Glucosid ist, so muß die Molekularformel größer sein. Eine Molekulargewichtsbestimmung liegt bisher nicht vor. *Ld.*

H. Ritthausen. Über Divicin [5]. — Das durch Erhitzen des Vicins mit 20- bis 30proz. Schwefelsäure erhaltene, stickstoffreiche Spaltungsprodukt *Divicin* hat nach zahlreichen Analysen die Formel $C_4H_7N_4O_2$. Dasselbe ist nicht sehr beständig, es wird beim Aufbewahren dunkelgelb bis braun, und beim Umkristalli-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 99—100. — [2]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 23, 361. — [3]) J. pr. Chem. [2] 59, 480—481. — [4]) Vergl. JB. f. 1896, S. 1623. — [5]) J. pr. Chem. [2] 59, 482—486.

sieren aus heißem Wasser wird es teilweise zersetzt. Die wässerige Lösung des Divicins reduziert Silberlösung, Quecksilberchlorid, Phosphormolybdänsäure und Phosphorwolframsäure. Die Lösung wird gefällt durch verdünnte Schwefelsäure, Pikrinsäure, Kaliumwismutjodid, Kaliumquecksilberjodid. Durch Oxydation mit Salpetersäure scheint das Divicin in Allantoin überzugehen. Zum Schlusse wird die kristallographische Untersuchung des Divicins mitgeteilt. *Ld.*

H. Ritthausen und Preuß. Zusammensetzung des Convicins aus Wicken- und Saubohnensamen [1]). — Wiederholte Untersuchung des *Convicins* [2]) aus Saubohnen hat ergeben, daß dasselbe mit dem Convicin aus Wicken identisch ist. Durch Behandlung mit Schwefelsäure oder Salzsäure liefert das Convicin *Alloxantin.* Da Vicin als Glucosid erkannt, Convicin warscheinlich auch ein solches ist, so kann ihre Verwandtschaft miteinander in der Konstitution kaum bezweifelt werden. *Ld.*

Brieger. Über das Pfeilgift der Wakamba (Deutsch-Ostafrika) [3]). — Das *Wakamba-Pfeilgift* von digitalisähnlicher Wirkung wurde der Rohmasse mit Alkohol entzogen, die Lösung verdampft, der Rückstand zur Entfernung eines wachsähnlichen Körpers mit Benzol, sodann mit Wasser behandelt und die filtrierte, wässerige Lösung eingeengt. Das Gift schied sich in kristallinischer Form ab, konnte mit Tierkohle gereinigt und aus Wasser umkristallisiert werden. Es ist unlöslich in Äther, Essigester, Chloroform und Benzol, wenig löslich in kaltem, leichter löslich in heißem Wasser und Alkohol, besitzt die Zusammensetzung $C_{29}H_{46}O_{19}$ und hat Ähnlichkeit mit dem von Arnaud [4]) aus dem Ouabaïoholz isolierten Ouabaïn. Der Schmelzpunkt liegt, wenn das Gift aus heiß gesättigter Lösung in wasserfreien Nadeln kristallisiert, bei 182 bis 184°, bei 93 bis 94°, wenn es langsam aus kalter Lösung in Platten mit 20 Proz. Wasser auskristallisiert. Für eine 4 proz. wässerige Lösung ist $[\alpha]_D = -37°$. Der Körper gehört zu den Glucosiden, reduziert Fehlingsche Lösung erst nach dem Kochen mit Säuren, wobei sich ein gelber, ungiftiger Körper abscheidet, gibt nach der Inversion ein Glucosazon und wird in wässeriger Lösung durch Gerbsäure und die gebräuchlichsten Alkaloidreagenzien nicht gefällt. Ein amorphes, ungiftiges Glucosid konnte gleichfalls isoliert werden. *Gthr.*

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 59, 487—488. — [2]) JB. f. 1881, S. 1018. — [3]) Deutsche med. Wochenschr. 25, Nr. 39. — [4]) Vergl. JB. f. 1898, S. 2172 ff.

Bitterstoffe und indifferente Stoffe.

E. Léger. Über die Aloine[1]). — Aus der mit kaltem Aceton behandelten Natalaloë hat Verfasser durch Extraktion mit siedendem Methylalkohol neben dem schon bekannten Nataloin ein neues Aloin, das Homonataloin, isoliert. Die Trennung dieser Aloine erfolgt durch fraktionierte Kristallisation aus siedendem Methylalkohol. Das in diesem Lösungsmittel leichter lösliche *Nataloin*, $C_{16}H_{18}O_7$, kristallisiert in gelblichen Blättchen, ist fast unlöslich in Wasser und in Äther und löst sich in Methylalkohol schwerer als Barbaloin auf. In Ätzalkalien, Ammoniak und Pyridin ist das Nataloin löslich und wird aus den alkalischen Lösungen durch Kohlensäure wieder gefällt. Schwer löslich in Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und in Essigsäure. Beim Behandeln des Nataloins mit Acetylchlorid erhält man nur geringe Mengen eines kristallisierten Acetylnataloins; das Hauptprodukt der Reaktion ist eine gelbe, amorphe, in Äther sehr leicht lösliche Substanz. *Tribenzoylnataloin*, $C_{16}H_{15}(C_7H_5O)_3O_7$, bildet sich durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Nataloin in Pyridinlösung; gelbe Masse, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und in verdünnten Säuren. *Tetrabenzoylnataloin*, $C_{16}H_{14}(C_7H_5O)_4O_7$, entsteht durch Erhitzen des Tribenzoylnataloins mit überschüssigem Benzoylchlorid im Rohr auf 100° und bildet gelbe, amorphe Körner. Das *Homonataloin*, $C_{15}H_{16}O_7$, kristallisiert aus Methylalkohol oder verdünntem Aceton in gelben Blättchen und gibt ein amorphes, in Äther leicht lösliches Acetylderivat. Das *Tribenzoylhomonataloin*, $C_{15}H_{13}(C_7H_5O)_3O_7$, und das *Tetrabenzoylhomonataloin*, $C_{15}H_{12}(C_7H_5O)_4O_7$, werden in analoger Weise wie die entsprechenden Derivate des Nataloins dargestellt und scheiden sich aus absolutem Alkohol in roten Körnern ab. Die oben beschriebenen Aloine zeigen folgende Reaktionen: a) Die schwefelsaure Lösung färbt sich auf Zusatz eines Körnchens Mangansuperoxyd oder Kaliumbichromat grün. b) Beim Versetzen der Lösung in Natronlauge mit einem Körnchen Ammoniumpersulfat entsteht langsam eine violette Färbung. Durch diese Farbenreaktionen unterscheiden sich das Nataloin und das Homonataloin vom Barbaloin. *Min.*

E. Léger. Über die Aloine[2]). — *Barbaloin*, $C_{16}H_{16}O_7$ (Darstellung aus der Barbadosaloë, vergl. das Original), kristallisiert

[1]) Compt. rend. 128, 1401—1403; vergl. auch JB. f. 1898, S. 2197. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 21, 668—673; vergl. auch vorstehendes Referat.

aus Methylalkohol in langen, gelben Nadeln, löst sich leicht in Chlor- und Bromwasserstoffsäure, in Essigsäure, Ätzalkalien, Ammoniak und Pyridin; in heißem Wasser löst es sich leichter als in kaltem. Das aus Methylalkohol umkristallisierte Barbaloin enthält 1 Mol. Kristallwasser; aus heißem Wasser erhält man gelbe Nadeln von der Formel $C_{16}H_{16}O_7 + 3 H_2O$. Beim Behandeln mit überschüssigem Natriumhypobromit gibt das Barbaloin Kohlensäure, Oxalsäure und Tetrabromkohlenstoff. *Dibenzoylbarbaloin*, $C_{16}H_{14}(C_7H_5O)_2O_7$, entsteht bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Barbaloin in Pyridinlösung und bildet eine gelbe, in Wasser unlösliche Masse. Das in analoger Weise dargestellte *Diacetylbarbaloin*, $C_{16}H_{14}(C_2H_3O)_2O_7$, ist amorph. Durch Erhitzen des Dibenzoylderivates mit überschüssigem Benzoylchlorid im Rohr auf 100° entsteht das *Tribenzoylbarbaloin*, $C_{16}H_{13}(C_7H_5O)_3O_7$, welches eine hellgelbe Masse bildet und in Äther leichter, in Alkohol weniger löslich ist als das Dibenzoylderivat. *Min.*

E. Léger. Über das Barbaloin [1]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre [2]) aus anderer Quelle berichtet. *Min.*

O. A. Oesterle. Beiträge zur Kenntnis des Aloins [3]). — Durch Einwirkung von Salzsäure auf Aloin in alkoholischer Lösung wird Aloë-Emodin gebildet. Zuckerabspaltung konnte bei diesem Prozesse nicht nachgewiesen werden. Der Körper, den Rochleder [4]) als mit Rottlerin identisch angesehen hat, ist *Aloë-Emodin*. Zur Reinigung wird das Rohprodukt der Salzsäureeinwirkung mit siedendem Toluol extrahiert und die Toluollösung mit Blutkohle gekocht. Man erhält so feine, gelborange gefärbte Nädelchen, welche nach wiederholtem Umkristallisieren aus Toluol und Eisessig und anhaltendem Trocknen bei 120 bis 150° den Schmelzp. 224° zeigen. Tschirch und Pedersen [5]) fanden als Schmelzpunkt des Aloë-Emodins 216°. Die Zusammensetzung des Aloë-Emodins entspricht der Formel $C_{15}H_{10}O_5$. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat am Rückflußkühler entsteht ein *Diacetylderivat*, $C_{15}H_8O_5(C_2H_3O)_2$, welches hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 177 bis 178° bildet. Die Oxydation des Aloins mit Chromsäuregemisch ergibt Produkte, aus denen sich ein gut kristallisierender Körper isolieren läßt, dessen Zusammensetzung jedenfalls nicht diejenige eines Tetraoxymethylanthrachinons [6]) ist. — Dieses Oxydationsprodukt, für welches

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 673—676. — [2]) Vergl. JB. f. 1898, S. 2179. — [3]) Arch. Pharm. 237, 81—92. — [4]) JB. f. 1863, S. 598. — [5]) Arch. Pharm. 236, 206; JB. f. 1898, S. 2120. — [6]) Vergl. Tschirch, Ber. deutsch. pharm. Ges. 1898, S. 190; JB. f. 1898, S. 2041.

Verfasser den Namen *Alochrysin* vorschlägt, wird nach mehrmaligem, abwechselungsweisen Umkristallisieren aus Toluol und Eisessig in feinen, orangefarbenen Nadeln vom Schmelzp. 223 bis 224° erhalten. Das Alochrysin ist sehr wenig löslich in heißem Wasser, unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Spiritus, Äther, Chloroform, Toluol, leicht löslich in heißem Eisessig, löslich in Alkalien mit roter Farbe; mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat liefert es einen in gelben Nadeln kristallisierenden Körper vom Schmelzp. 245°. *Min.*

O. A. Oesterle. Über Aloë-Emodin und Frangula-Emodin[1]. — Verfasser hat schon früher[2]) die Darstellung des Aloë-Emodins aus Aloin beschrieben. Als Nebenprodukt erhält man einen schwarzvioletten, in Chloroform unlöslichen Körper, der einige Ähnlichkeit mit dem von Tschirch und Pedersen[3]) dargestellten Alonigrin zeigt. Er löst sich leicht in Alkalien mit rotbrauner Farbe und läßt sich aus diesen Lösungen durch Säuren wieder ausfällen; beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge färbt er sich kirschrot. Zur Darstellung des Emodins aus der Frangularinde zieht man dieselbe kalt mit verdünntem Ammoniak aus und fällt den Auszug mit Salzsäure. Der Niederschlag wird mit Spiritus extrahiert, die alkoholische Lösung mit Salzsäure erhitzt und hierauf mit Wasser gefällt. Der scharf getrocknete Niederschlag wird mit heißem Toluol ausgezogen; das Emodin scheidet sich aus Toluol in dunkel gefärbten Krusten ab. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus siedendem Toluol unter Zusatz von Blutkohle wird es immer heller und kann schließlich aus Eisessig in langen, seideglänzenden Nadeln von rotoranger Farbe erhalten werden. Das *Frangula-Emodin* schmilzt bei 250°. Aloë-Emodin und Frangula-Emodin lösen sich in verdünntem Ammoniak mit roter Farbe mit Blaustich. Mit konzentrierter Schwefelsäure bilden die beiden Emodine ebenfalls intensiv rot gefärbte Lösungen. Die tiefrot gefärbten Lösungen der Emodine in verdünnter Kalilauge werden beim Erhitzen mit Ammoniumpersulfat vollständig farblos. Erhitzt man die Emodine einige Zeit mit konzentrierter Schwefelsäure, bringt dann einige Tropfen dieser Schwefelsäuremischungen in Wasser und übersättigt mit Ammoniak, so entsteht bei Frangula-Emodin eine kirschrote, bei Aloë-Emodin hingegen eine deutlich violette Färbung. Auch gegen Barytwasser zeigen die beiden Emodine verschiedenes Verhalten. Übergießt man

[1]) Arch. Pharm. 237, 699—704. — [2]) Vergl. vorstehendes Referat. — [3]) Arch. Pharm. 236, 206; JB. f. 1898, S. 2120.

einige Kristalle von Frangula-Emodin mit kaltem Barytwasser, so nimmt die Flüssigkeit nach wenigen Sekunden eine intensiv kirschrote Färbung an; beim Aloë-Emodin färbt sich hingegen die Flüssigkeit kaum rosa. Erhitzt man Aloë-Emodin mit Propionsäureanhydrid unter Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure am Rückflußkühler und kristallisiert das Reaktionsprodukt aus verdünntem Alkohol um, so erhält man schwefelgelbe Nadeln vom Schmelzp. 152 bis 153°. Aus Frangula-Emodin und Propionsäureanhydrid erhält man Nädelchen von dunkel maisgelber Farbe und dem Schmelzp. 121 bis 122°. Aloë-Emodin liefert beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge ein *Tribenzoylderivat*, $C_{15}H_7O_5(COC_6H_5)_3$, welches aus Essigäther in hell citronengelben Nädelchen vom Schmelzp. 235° kristallisiert. Aus Frangula-Emodin entsteht ein *Dibenzoylderivat*, $C_{15}H_8O_5(COC_6H_5)_2$, welches bräunlich gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 225° bildet. Dieses Dibenzoylderivat verhält sich ähnlich wie das Benzoylaloë-Emodin, d. h. es löst sich leicht in Chloroform und Toluol und läßt sich aus Chloroform durch Alkohol, aus Toluol durch Petroläther wieder ausscheiden. Obige Tatsachen zeigen, daß die beiden Emodine nicht identisch, sondern isomere Verbindungen der Formel $C_{15}H_{10}O_5$ sind. Beide Emodine liefern bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in essigsaurer Lösung kristallisierende Produkte, die sich mit Alkalien nicht mehr rot färben. *Min.*

W. Stoeder. Aloin und Aloë vom Kap[1]. — Das aus Kap-Aloë gewonnene *Aloin* ist stickstofffrei und enthält neben 6,14 Proz. Wasser 57,6 bis 57,8 Proz. Kohlenstoff und 5,3 bis 5,4 Proz. Wasserstoff. Es schmilzt zwischen 119 und 121° und löst sich bei 15° in 116 Tln. Wasser und 1672 Tln. Äther. Nur die wässerige Lösung gibt nach längerem Stehen oder kurzem Erhitzen die Bornträgersche Reaktion. Auf Zusatz einiger Tropfen Kupfersulfatlösung färbt sich die Lösung kanariengelb, bei Anwesenheit von blausäurehaltigem Wasser im Überschuß kirschrot. (Klungesche Reaktion.) *Gthr.*

Adrian und A. Trillat. Über das Anabsinthin, eine neue, aus Absinth gewonnene Substanz[2]. — Durch Extraktion der grob gepulverten Pflanze mit Alkohol haben die Verfasser eine neue, weiße, kristallinische Substanz gewonnen, die sie *Anabsinthin* nennen. Das Anabsinthin, $C_{18}H_{24}O_4$, kristallisiert aus verdünntem

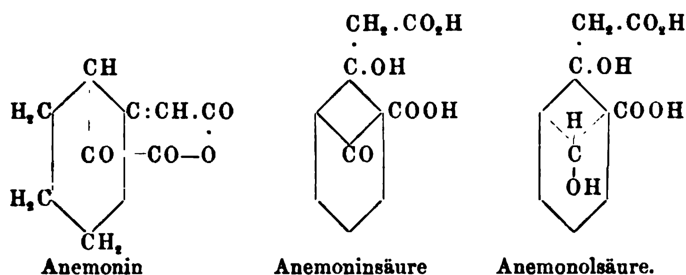
[1] Nederl. Tijdschr. Pharm. 11, 33—36; Ref. Chem. Centr. 70, I, 691. — [2] Compt. rend. 128, 115—117; Bull. soc. chim. [3] 21, 234—236; J. Pharm. Chim. [6] 9, 97—99; vergl. auch Compt. rend. 127, 874; JB. f. 1898, S. 2178.

Alkohol in langen, weißen, prismatischen Nadeln, besitzt einen bitteren Geschmack, schmilzt bei 258 bis 259°, ist wenig löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform und scheidet sich aus Aceton in schönen, großen Kristallen ab. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Anabsinthin mit rotvioletter Farbe, welche dann in Blau übergeht. Mit verdünnter Salzsäure entsteht eine braune Färbung und bei Zusatz von Wasser eine schwache, grüne Fluoreszenz. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert, mit Phenylhydrazin entsteht keine Verbindung. Bei der trockenen Destillation liefert das Anabsinthin Essigsäure, Ameisensäure und ein Öl, das sich an der Luft rasch grün und dann blau färbt. *Min.*

Hans Meyer. Zur Kenntnis des Anemonins. (Zweite Mitteilung)[1]. — In Fortsetzung seiner früheren Untersuchungen[2]) wiederholte Verfasser die Versuche von Hanriot[3]) über die Einwirkung von Brom auf *Anemonin*, konnte aber das Tetrabromid, $C_{15}H_{12}O_6Br_4$, nicht erhalten; dieser Körper ist daher aus der Literatur zu streichen. Bei der Reduktion des Anemonins mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung erhielt Verfasser ein Produkt, das in seinen Eigenschaften und seiner empirischen Zusammensetzung mit dem von Hanriot beschriebenen Hydroanemonin, $C_{15}H_{20}O_6 . H_2O$, vollkommen übereinstimmte. Dieses Produkt ist aber kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch einer äthoxylhaltigen Substanz und einer Säure $C_{10}H_{14}O$, welche als *Anemonolsäure*, $C_8H_{12}O_2(COOH)_2$, bezeichnet und in reinem Zustande durch Verseifung des ursprünglichen Reduktionsproduktes mit verdünnter Salzsäure erhalten wird. Die Säure kristallisiert aus Wasser in feinen, farblosen Blättchen vom Schmelzp. 151 bis 153°, aus verdünnter Salzsäure in konzentrisch gruppierten Nadeln; sie löst sich leicht in heißem, mäßig in kaltem Wasser, leichter in Alkohol, fast gar nicht in Äther; Chloroform und Essigäther nehmen sie in großer Menge auf. Die Salze sind leicht löslich, mit Ausnahme der Silberverbindung, welche ein weißes, glänzendes, ziemlich lichtbeständiges Pulver bildet. Aus dem Silbersalz und Jodmethyl entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur die *Dimethylanemonolsäure*, welche feine, weiße Nädelchen vom Schmelzp. 93 bis 94° bildet, in Alkohol und Äther leicht löslich ist und beim Kochen mit Wasser leicht verseift wird. Auf

[1]) Monatsh. Chem. 20, 634—646; Wien. Akad. Ber. **108**, 345—357. — [2]) Monatsh. Chem. 17, 283; JB. f. 1896, S. 1624. — [3]) Bull. soc. chim. [2] 47, 683.

Grund der bis jetzt beobachteten Tatsachen stellt Verfasser folgende Konstitutionsformeln auf:



Anemonin Anemoninsäure Anemonolsäure.

Min.

J. Wheeler. Darstellung von Betulin durch Sublimation [1]). — Anstatt die Birkenrinde zur Darstellung des obigen Körpers mit Alkohol zu extrahieren, will der Verfasser die pulverisierte und mit Salpeter gemischte Rinde in einem abgeschlossenen Raum ohne Flamme verbrennen. Durch die so erhaltenen Dämpfe sollen sich Gegenstände mit einer antiseptisch und konservierend wirkenden Haut überziehen lassen, welche als wirksamen Bestandteil *Pyrobetulinanhydrid* enthält. *Fa.*

Thomas Barlow Wood, W. T. Newton Spirey und Thomas Hill Easterfield. Cannabinol. Teil I [2]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre [3]) aus anderer Quelle berichtet. *Op.*

C. Istrati und A. Ostrogovich. Über das Cerin und Friedelin [4]). — Die von Istrati [5]) aus Kork durch Extraktion mit Chloroform isolierte Substanz ist ein Gemisch von Cerin und Friedelin, welche durch fraktionierte Kristallisation aus Chloroform getrennt werden. Das in Chloroform schwerer lösliche *Cerin*, $C_{27}H_{44}O_2$, bildet weiße, seideglänzende Kristalle vom Schmelzp. 234 bis 234,5° (corr.), ist in Benzol und Chloroform ziemlich löslich, in Alkohol und Essigester wenig, in Äther sehr wenig löslich; es löst sich auch in Äthylenbromid, Nitrobenzol und Phenol auf. Eine gesättigte, 0,3306 proz. Chloroformlösung zeigte bei 24° $[\alpha]_D = -84{,}69°$, eine übersättigte, 0,431 proz. Lösung $-81{,}20°$ bei derselben Temperatur. Das *Friedelin*, $C_{43}H_{70}O_2$, ist in Chloroform und in den anderen, oben erwähnten Lösungsmitteln leichter löslich als Cerin. Es kristallisiert aus Alkohol in langen, weißen, stark glänzenden, abgeplatteten Nadeln und schmilzt nach wieder-

[1]) Pharm. J. 63, 494. — [2]) Chem. Soc. J. 75, 20—36. — [3]) Vergl. JB. f. 1898, S. 2180. — [4]) Compt. rend. 128, 1581—1584. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 7, 164.

holtem Umkristallisieren bei 263 bis 263,5° (corr.). Die 0,821 proz. Lösung in Chloroform zeigt bei 24° $[\alpha]_D = -48,72°$. Cerin und Friedelin zeigen die von H. Thoms[1]) angegebene Farbenreaktion mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure. Dagegen konnten die Verfasser die von Thoms beschriebene Farbenreaktion des Cerins mit Chloroform und konzentrierter Schwefelsäure nicht beobachten. *Min.*

Vereinigte Chininfabriken Zimmer u. Co., G. m. b. H. in Frankfurt a. Main. — Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Cotoin und Formaldehyd. [D. R.-P. Nr. 104362][2]). — Man läßt *Cotoin* auf Formaldehyd bei Gegenwart einer Säure einwirken. Das erhaltene Produkt bildet gelbe, vollständig geruch- und geschmacklose Kristalle, welche bei 211 bis 213° unter Zersetzung schmelzen, leicht in Eisessig, Chloroform und Aceton löslich sind: $2\,C_{14}H_{12}O_4 + CH_2O = CH_2(C_{14}H_{11}O_4)_2 + H_2O$. Der neue Körper soll als Arzneimittel Verwendung finden. Nach einem weiteren Patent derselben Fabriken „Verfahren zur Herstellung geschmack- und geruchloser Cotoinderivate. D. R.-P. Nr. 104903[3])“ läßt man Formaldehyd statt auf Cotoin allein auf molekulare Gemische von Cotoin und Phenolen einwirken. Folgende Produkte wurden hergestellt: *Methylencotoinresorcin*, *Methylencotoinhydrochinon*, *Methylencotoinguajacol*, *Methylencotointannin*, *Methylencotoin-β-naphtol*. *Sd.*

O. Hesse. Notiz über Pseudodicotoin[4]). — Verfasser erhielt das früher[5]) studierte *Pseudodicotoin*, als Dicotoin bezeichnet, aus dem Nachlasse von J. A. Tod, welcher bei der Darstellung der betreffenden Präparate mit einer Mischung von Äther und Ligroin gearbeitet hatte. Bei der neueren Untersuchung der echten Cotorinde ist es dem Verfasser gelungen, eine Mischung beider Lösungsmittel zu erzielen, aus welcher das Pseudodicotoin, $C_{25}H_{20}O_7$, nicht wie das Dicotoin in Blättchen kristallisiert, sondern sich in derben Kristallaggregaten abscheidet. Die mechanische Trennung des Pseudodicotoins von dem in Blättchen kristallisierten Dicotoin gelingt leicht. Wird die ätherische Lösung des Pseudodicotoins mit Sodalösung behandelt, so geht in letztere das Cotoin über, während das Oxyphenylcumalin gelöst bleibt und beim Verdunsten des Äthers in atlasglänzenden Blättern kristallisiert. *Min.*

---

[1]) Pharm. Centr.-H. **39**, 699; JB. f. 1898, S. 1924. — [2]) Patentbl. **20**, 648. — [3]) Daselbst, S. 773. — [4]) Ann. Chem. **309**, 95—96. — [5]) Daselbst **282**, 199; JB. f. 1894, S. 1832; vergl. auch Ciamician und Silber, Ber. **29**, 2659; JB. f. 1896, S. 1746.

H. E. Th. van Sillevoldt. Über das Derrid und Pachyrhizid, ein Beitrag zur Kenntnis der indischen Fischgifte[1]. — Das Derrid und Pachyrhizid wurden im Jahre 1890 von Greshoff aus den Wurzeln von *Derris elliptica Benth.* und den Samen von *Pachyrhizus angulatus Rich.* isoliert. Nach einer biographischen Beschreibung dieser beiden Papilionaceen und einem kurzen Überblick über die Arbeiten, welche die Chemie der Fischgifte betreffen, beschreibt Verfasser die *Darstellung des Derrids.* Das Wurzelpulver wird zunächst mit Wasser ausgezogen, um die Farbstoffe zu beseitigen, dann getrocknet und hierauf mit Alkohol von 96 Proz. bis zur Erschöpfung ausgekocht. Unter Zusatz von Wasser wird dann der Alkohol vom Extrakte abdestilliert. Das so erhaltene harzartige Derrid wird mit Petroläther, worin es fast unlöslich ist, extrahiert, fein gepulvert und mit $^1/_2$ proz. Kalilauge geschüttelt. Zur weiteren Reinigung wird das Pulver in der fünffachen Menge kaltem Äther gelöst und aus der ätherischen Lösung das Derrid partiell mit Petroläther ausgefällt. Das *Derrid*, $C_{33}H_{30}O_{10}$, bildet ein hellgelbes, amorphes Pulver von einem im Anfange aromatischen, später betäubenden, an Cocain erinnernden Geschmack; es schmilzt unscharf bei etwa 73° und reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Das Derrid ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Aceton, Eisessig, Essigäther und Schwefelkohlenstoff, sehr leicht löslich in Chloroform, sehr schwer löslich in Wasser. Die alkoholische Lösung reagiert schwach sauer und wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Derrid mit violettbrauner Farbe auf; auf Zusatz von Wasser wird die Lösung farblos. Bei der Darstellung des Derrids bleibt beim Aufnehmen des Rohproduktes mit Äther das *Anhydroderrid*, $C_{33}H_{28}O_9$, ungelöst. Dieser, für Fische nicht giftige Körper bildet hellgelbe, mikroskopische Nadeln, ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Äther und Petroläther, leichter in Chloroform und Essigäther und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei etwa 214°. Das Anhydroderrid bildet sich auch beim Erhitzen von Derrid mit alkoholischer Salzsäure am Rückflußkühler. Das künstliche Anhydroderrid ist mit dem natürlichen, direkt aus der Pflanze dargestellten Produkt identisch. Derrid und Anhydroderrid enthalten je drei Methoxylgruppen. Es gelang nicht, kristallinische Acidylderivate des Derrids darzustellen. — *Pachyrhizid*, $C_{30}H_{24}O_{10}$, wird aus den durch warmes Auspressen vom fetten Öle befreiten

[1] Arch. Pharm. **237**, 595—616; Nederl. Tijdschr. Pharm. **11**, 246—256.

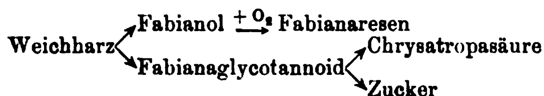
Samen von Pachyrhizus angulatus nach der oben beim Derrid angegebenen Methode dargestellt. Ein Behandeln mit $^1/_2$ proz. Kalilauge erwies sich aber für die weitere Reinigung des Pachyrhizids als zwecklos, da die Kalilauge nur wenig von den Farbstoffen aufnahm. Das Pachyrhizid stellt ein hell gelbgrünes, amorphes Pulver dar, von einem aromatischen, jedoch sich von Derrid unterscheidenden Geschmacke; es schmilzt bei etwa 81°, reduziert Fehlingsche Lösung nicht und zeigt in den übrigen Eigenschaften beinahe vollständige Übereinstimmung mit dem Derrid. Beim Lösen des Rohpachyrhizids in Äther bleibt ein kristallinischer Teil ungelöst. Die größte Menge dieses Produktes besteht aus einem gelbweißen, kristallisierten Körper vom Schmelzp. 196°, welchem wahrscheinlich die Formel $C_{29}H_{20}O_9$ zukommt; weiter ist noch eine über 240° schmelzende Substanz und Spuren von einem rotgelben, bei 207° schmelzenden Körper in dem in kaltem Äther schwer löslichen Teile vorhanden. Das *Anhydropachyrhizid*, $C_{30}H_{22}O_9 + {}^1/_2H_2O$, ist als natürliches Produkt in den Samen von Pachyrhizus angulatus nicht vorhanden; es bildet sich aber beim Kochen des Pachyrhizids mit alkoholischer Salzsäure und scheidet sich aus Alkohol in gelblichen Kristallen vom Schmelzp. 182° ab. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, leichter löslich in Chloroform. Neben dem Anhydroprodukt bildet sich ein in heißem Alkohol schwer löslicher Körper, welcher aus Chloroform in hellgelben Nädelchen kristallisiert und bei 240° noch nicht schmilzt. Die Versuche, das Pachyrhizid zu acetylieren oder zu benzoylieren, führten zu keinen positiven Resultaten. Das Pachyrhizid enthält, ebenso wie Anhydropachyrhizid, zwei Methoxylgruppen. Das Derrid und das Pachyrhizid üben eine gleiche physiologische Wirkung aus. Die mehr oder weniger große Empfindlichkeit der Fische gegen diese Gifte hängt nicht von der Größe der Fische ab, sondern von ihrer Spezies. Sehr empfindlich sind die kleinen Stachelbarsche (Gasterosteus pungitius). *Min.*

Hermann Kunz-Krause. Beiträge zur Kenntnis der Fabiana imbricata Ruiz und Pavon (Pichi-Pichi) und ihrer chemischen Bestandteile [1]). — Fabiana imbricata enthält außer dem im Holze und in den Blättern vorkommenden *Cholin* kein spezifisches Alkaloid; dafür aber eine Anzahl stickstofffreier, charakteristischer Pflanzenstoffe, und zwar: a) *Fabianol* und als dessen Oxydationsprodukt: b) *Fabianaresen*; c) *Fabianaglycotannoid* und als voraus-

---

[1]) Arch. Pharm. 297, 1—35.

sichtliche weitere Spaltungsprodukte desselben: d) *4-Oxy-5-Methoxycumarol* (Chrysatropasäure) und e) einen nicht kristallisierenden und nicht drehenden, aber reduzierenden *Zucker*; f) ein charakteristisches *Weichharz*, welches mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit direkt oder indirekt als die Muttersubstanz der vorgenannten Körper anzusehen ist. Die Entstehung dieser letzteren aus dem Weichharz läßt sich durch das Schema:



interpretieren. Die Blätter der Fabiana imbricata sind reich an Magnesiumphosphat. Das ätherische Öl der Fabiana imbricata, für welches Verfasser den Namen *Fabianol* vorschlägt, besitzt eine der Formel $C_{54}H_{90}O_4$ entsprechende Zusammensetzung und bildet ein goldgelbes, angenehm campher- und krauseminz- bis majoranartig riechendes Öl vom Siedep. 275°. $n_D = 1{,}5076$. Das Fabianol läßt sich auch direkt aus den Blättern durch Destillation im Dampfstrom gewinnen; beim Erhitzen mit Kalilauge färbt es sich intensiv rot. Das *Fabianaresen*, $C_{18}H_{30}O_2$ oder $(C_{18}H_{30}O_2)_3$, stellt ein schneeweißes, körniges, aus Mikroprismen bestehendes Pulver dar; es schmilzt gegen 280° und sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen in Form farbloser, haarfeiner, verfilzter Nadeln. Mit konzentrierter Schwefelsäure färbt sich der Körper bei gelindem Erwärmen intensiv ziegelrot. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entwickelte sich ein angenehmer Geruch nach Cuminol. Das Fabianaresen ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol sowie in Phenol, Chloroform und Äther. Die Lösungen in neutralen Solventien besitzen neutrale Reaktion. Bei gelindem Erwärmen der mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzten Lösung des Körpers in Phenol tritt eine *rosenrote*, alsbald in *dunkel-purpurrot* übergehende Färbung auf. Die Angabe, daß das Fabianaresen in Alkalien leicht löslich sei, konnte Verfasser nicht bestätigen. Das Fabianaresen kann als ein durch Aufnahme zweier weiterer Sauerstoffatome entstandenes Oxydationsprodukt des Fabianols betrachtet werden: $C_{54}H_{90}O_4 + 2\,O = C_{54}H_{90}O_6$. Bei der Einwirkung von Brom auf das Fabianaresen in alkoholischer bezw. ätherischer Lösung entsteht ein farbloses Produkt; in eisessigsaurer Lösung erhält man ein gelb gefärbtes Produkt. Das *farblose Bromderivat*, $C_{18}H_{28}O_2Br_2$, kristallisiert aus Alkohol in büschelförmig vereinigten Prismen und wird von Eisessig beim Erwärmen reichlich aufgenommen.

Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Bromderivat zunächst mit ziegelroter Farbe, die jedoch nach und nach durch Purpurrot in Rotviolett übergeht. Versetzt man in diesem Stadium der Färbung die Flüssigkeit tropfenweise mit Wasser, so nimmt dieselbe eine blauviolette Färbung an, welche auf Zusatz von mehr Wasser in ein Grasgrün übergeht. Das *gelb gefärbte Bromderivat* stellt nach dem Trocknen ein hell gelbbraunes Pulver dar; es ist in Chloroform sehr leicht löslich und löst sich auch in Benzol und Schwefelkohlenstoff; die Lösungen fluorescieren grün. Konzentrierte Schwefelsäure löst das gelbe Bromderivat beim Erwärmen zu einer sepiabraunen Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Wasser eine schmutzig blauviolette Farbe annimmt. Das Bromderivat schmilzt bei 96° unter Zersetzung und Entwickelung sauer reagierender Produkte; wahrscheinlich stellt es ein *Perbromid* des Fabianaresens dar; seine wahre Zusammensetzung konnte nicht bestimmt werden. Wird das Fabianaresen mit wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid im Rohr auf 120° erhitzt, so entsteht ein *Acetylderivat*, $C_{18}H_{29}(COCH_3)O_2$ bezw. $C_{54}H_{87}(COCH_3)_3O_6$, welches in Wasser und Eisessig unlöslich, in heißem Alkohol leicht löslich ist; aus der letzteren Lösung kristallisiert es in farblosen, glasglänzenden Prismen vom Schmelzp. 234°. Das *Benzoylfabianaresen*, $C_{18}H_{29}(COC_6H_5)O_2$ bezw. $C_{54}H_{87}(COC_6H_5)_3O_6$, entsteht durch Erhitzen des Fabianaresens mit Benzoësäureanhydrid auf 150 bis 160°; es ist unlöslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Chloroform und fällt aus der Chloroformlösung auf Zusatz von Alkohol in Nadelaggregaten aus. Der Körper schmilzt bei 61° und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit schön orangegelber Farbe auf. Beim Behandeln des Fabianaresens mit metallischem Natrium in Chloroformlösung entsteht ein weißer, in Alkohol, Chloroform und Wasser unlöslicher Körper, welcher wahrscheinlich ein Reduktionsprodukt mit additionell gebundenem Natrium darstellt. Beim Erhitzen des Fabianaresens mit rotem Phosphor und Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,7 im Rohr auf 250° entsteht ein weißer amorpher, als *Desoxyhydrofabianaresen* bezeichneter Körper von der Formel $C_{54}H_{98}O_2$. Bei der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Fabianaresen, beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade oder beim Schmelzen mit Alkalien wurden verschiedene amorphe Körper erhalten, die nicht näher untersucht wurden. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge bleibt das Fabianaresen unverändert. Die *Fabianagerbsäure (Fabianaglycotannoid)* wird aus den durch Extraktion mit Chloroform vom Fabianaresen,

Fett, Wachs und der Chrysatropasäure befreiten Blättern durch Auskochen mit Wasser gewonnen und bildet eine hellgelbe, körnig-pulverige Masse. Der Körper ist sehr hygroskopisch, in Wasser und auch in verdünntem Alkohol leicht, in absolutem Alkohol schwer, in Äther nicht löslich. Die wässerige Lösung ist von schwach saurer Reaktion, färbt sich mit Ferrichlorid russischgrün und wird dann auf Zusatz von Natriumcarbonat blutrot. Alkalische Kupferlösung wird von dem Tannoid beim Erwärmen kräftig reduziert. Das Fabianaglycotannoid zersetzt sich schon beim Erhitzen auf 105° und besitzt die Eigenschaft, leicht eine Jodoform liefernde Gruppe abzuspalten. Auf Zusatz von Ammoniak, Kali- bezw. Natronlauge nimmmt die wässerige Lösung des Tannoids eine intensiv goldgelbe Farbe an, welche gegen Luftsauerstoff wie gegen Oxydationsmittel beständig ist. Baryumhydroxyd und ebenso Bleiacetat erzeugen in der wässerigen Lösung des Fabianaglycotannoids amorphe, hochgelb gefärbte Niederschläge. Dieselben sind in Wasser unlöslich, leicht löslich hingegen in verdünnten, selbst organischen Säuren und in Alkalien. Das Bleisalz, $C_{32}H_{36}O_{20}Pb_2 + 2H_2O$, stellt ebenfalls ein hochgelbes, amorphes Pulver dar; das Kupfersalz, $C_{32}H_{36}O_{20}Cu_2 + 2H_2O$, bildet ein olivgrünes Pulver. Bromwasser erzeugt in der wässerigen Lösung des Fabianaglycotannoids sofort einen hellorangegelben Niederschlag, dessen Bromgehalt annähernd auf eine *Dibrommethoxy-dioxyzimtsäure*, $(CH_3O)(HO)_2C_6H_2.CHBr.CHBr.COOH$, stimmt. Aus dem Filtrat vom Bromniederschlage konnte der unter der Einwirkung des Broms aus dem Tannoid abgespaltene Zucker isoliert werden. Benzoylchlorid erzeugt in der Lösung des Tannoids in 10proz. Natronlauge einen gelblich-weißen, unlöslichen Niederschlag eines Benzoylderivates. Das gleiche Verhalten zeigt auch die sog. Kaffee- oder Matégerbsäure. *Min.*

Arthur Hausmann. Über Extractum filicis aethereum[1]). — Aus dem offizinellen *Extractum filicis aethereum* hat R. Böhm[2]) außer der schon bekannten Filixsäure eine Anzahl neuer kristallisierter Körper isoliert, welche mit den Namen *Aspidin*, *Aspidinin*, *Albaspidin*, *Flavaspidsäure* und *Aspidinol* bezeichnet werden. **Böhm** machte ferner die Erfahrung, daß in verschiedenen Präparaten des offizinellen Filixextraktes in der Regel entweder Filixsäure oder Aspidin fehlten. Verfasser untersuchte 21 *Farnkrautextrakte* des Handels; zwei Extrakte wurden von ihm selbst aus

[1]) Arch. Pharm. 237, 544—560. — [2]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **38**, **35**; JB. f. 1896, S. 1615.

den Rohmaterialien bereitet. Da Aspidinin, Albaspidin und Aspidinol in den Extrakten nur in geringer Menge vorkommen, so haben sich die Untersuchungen des Verfassers in der Regel nur auf Filixsäure, Aspidin und Flavaspidsäure erstreckt. Die Methode der Verarbeitung der Extrakte und die Darstellung der einzelnen Körper werden eingehend besprochen. Im wesentlichen wurde nach dem von Böhm angegebenen Verfahren gearbeitet. Die vom Verfasser erhaltenen Resultate sind folgende: Das Vorkommen von *Aspidin* in den Filixextrakten des Handels läßt sich darauf zurückführen, daß die betreffenden Extrakte nicht aus Aspidium filix mas Sw. dargestellt worden sind, sondern höchst wahrscheinlich aus Aspidium spinulosum Sw. Die *Filixsäure* hingegen ist stets in den vorschriftsmäßig aus Aspidium filix mas Sw. bereiteten Extrakten vorhanden. Sie ist aber nicht auf dieses Farnkraut beschränkt, sondern ist auch in Athyrium filix femina Roth enthalten. Die *Flavaspidsäure* war in allen untersuchten Extrakten vorhanden, und darf daher dieser Körper als ein steter Bestandteil sowohl der Rhizome von Aspidium spinulosum Sw. als auch von Aspidium filix mas Sw. und Athyrium filix femina Roth angesehen werden. Endlich konnte *Albaspidin* und *Aspidinol* auch in den filixsäurehaltigen Extrakten nachgewiesen werden, wie dies schon früher von Böhm in den aspidinhaltigen geschehen ist. *Min.*

Giacomo Ciamician und P. Silber. Über die kristallinischen Bestandteile der Galangawurzel [1]). — Die kristallinischen Bestandteile der Galangawurzel, Kämpferid, Galangin und Alpinin, sind zuerst von Jahns [2]) untersucht worden. Verfasser haben den alkoholischen Extrakt der Wurzel durch Behandeln mit Benzol und Filtration gereinigt, und aus dem so erhaltenen strohgelben Rohprodukt konnte durch Umkristallisieren aus Äthyl- und dann aus Methylalkohol das *Kämpferid*, $C_{16}H_{12}O_6$, in goldgelben Nadeln vom Schmelzp. 297 bis 299° erhalten werden. Entgegen den Angaben von Jahns bildet sich bei der Acetylirung keine Diacetyl-, sondern eine Triacetylverbindung. Die *Triacetylverbindung des Kämpferids*, $C_{15}H_6O_5.(C_2H_3O)_3.OCH_3$, bildet schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmelzp. 193 bis 195°. Bei der Methylierung des Kämpferids mit Jodmethyl konnte ein gelber Körper, $C_{16}H_{11}O_3.(OCH_3)_3$, isoliert werden, der quadratische Nadeln vom Schmelzp. 178° bildet. Von diesen drei Methylgruppen waren indessen nur zwei als in der Form von Methoxyl neu eingetreten

[1]) Ber. 32, 861—863. — [2]) Ber. 14, 2385 u. 2807; JB. f. 1881, S. 1014.

nachweisbar, denn die Methoxylbestimmung nach Zeisel ergab das Vorhandensein von zwei Methoxylen. Die dritte Methylgruppe ist daher wahrscheinlich in den Kern eingetreten. *Op.*

Ernst Hantke. Mitteilungen über chemische Untersuchungen von Hopfen und Hopfenextrakt [1]). — Es wurde ein californier Hopfen 1898er Ernte und ebenso ein New Yorker Hopfen 1898er Ernte von garantierter Güte und anerkanntem Werte, sowie ein von W. A. Lawrence erhaltenes Hopfenextrakt untersucht. Verfasser beschreibt zunächst die Methoden zur Bestimmung von Wasser, Petrolätherextrakt, Wachs, Schwefelätherextrakt, Tannin und Asche und stellt dann die erhaltenen Resultate in folgender Tabelle zusammen:

	Californier		New Yorker		Hopfenextrakt	
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Wasser	9,00	in Trockensubstanz	10,4	in Trockensubstanz	8,4	in Trockensubstanz
Trockensubstanz	91,00		89,06		91,6	
Petrolätherextrakt	9,63	10,56	9,40	10,49	57,54	62,81
Weichharz	8,33	9,14	7,22	8,05	59,24	58,12
Wachs	1,30	1,42	2,18	2,44	4,30	4,69
Hartharz (Ätherextrakt)	5,50	6,04	6,23	7,06	32,84	35,85
Asche	nicht	bestimmt	nicht	bestimmt	1,22	1,34
Tannin	4,25	4,67	3,75	4,18	Spur	

Min.

Iwan Kondakow. Untersuchung der Bestandteile von Flores Kusso [2]). — In der vorliegenden Abhandlung gibt Verfasser in chronologischer Reihenfolge einen ausführlichen historischen und kritischen Überblick der Untersuchungen über die Bestandteile der Kussoblüten. Diese Untersuchungen sind, wie aus dem Überblicke zu ersehen ist, unzureichend und einseitig. Außerdem waren die Methoden, welcher sich die früheren Autoren bedienten, um die Bestandteile der Blüten zu isolieren, sehr verschieden. So haben Pavesi, Vée, Bedall und Liotardo Präparate untersucht, welche sie durch Behandeln der Blüten mit Calciumhydroxyd und Alkohol erhielten, während Wittstein, Martin, Viale und Latini, Willing, Bedall, Leichsenring mit Extrakten experimentierten, welche sie selten selbst bereitet, aber häufiger von anderen bezogen haben. Flückiger und Buri, Levin, Leichsenring, Daccomo und Malagnini nahmen zu ihren Unter-

[1]) Chemikerzeit. 23, 545—546 und 559—560. — [2]) Arch. Pharm. 237, 481—493.

suchungen das kristallinische Kosin von Merck oder von König. Levin hat noch das sogenannte amorphe Kosin untersucht. Da die Resultate dieser Untersuchungen nicht nur nicht übereinstimmen, sondern oft einander widersprechen, so hat Verfasser in Gemeinschaft mit N. Schatz zunächst einige frühere Arbeiten kontrolliert. Dabei wurden ausschließlich Präparate verwendet, welche Verfasser unter bestimmten Bedingungen aus den Blüten gewonnen hatte. Bezüglich der erhaltenen Resultate vgl. das folgende Referat. *Min.*

Iwan Kondakow und N. Schatz. Kussin oder Taeniin-Pavesi-Vée[1]). — Das *Kussin* wurde aus den weiblichen Blüten (rotem Kusso) durch Behandlung mit alkoholischer Calciumhydroxydlösung nach der Methode von Pavesi[2])-Vée[3]), Bedall[4]) und Busch[5]) (1 Tl. Blüten, 0,2 Tle. CaO, 1,5 Tle. 90° Alkohol und 1,5 Tle. Wasser) erhalten. Das so bereitete Kussin stellt eine amorphe, graue Substanz dar; es ist unlöslich in Wasser, teilweise löslich in Chloroform und kohlensauren Alkalien, leichter löslich in Alkohol, Äther, Essigsäure und Ätzalkalien, gibt mit konzentrierter Schwefelsäure, sowie mit einer alkoholischen Lösung von Eisenchlorid eine rote Lösung und reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberoxydlösung beim Erwärmen. Läßt man die Lösungen von Kussin in kaltem Eisessig oder in Alkohol längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheidet sich das kristallinische *Kosin*[6]) ab, während ein amorpher Körper in Lösung bleibt. Behandelt man das Kussin mit einer 5 proz. Baryumhydroxydlösung, so löst sich ein Teil auf; aus der filtrirten Lösung scheiden sich auf Zusatz von Essigsäure gelbliche Flocken aus, welche durch Umkristallisieren aus Alkohol das kristallinische Kosin liefern. Das Kosin schmilzt bei 148°, ist geruch- und geschmacklos und in Wasser unlöslich; es löst sich schwer in kaltem, leichter in heißem Alkohol, bei gewöhnlicher Temperatur in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Toluol, Essigsäure und Ätzalkalien; in kohlensauren Alkalien löst es sich nur beim Erwärmen. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt das Kosin eine gelbe Lösung, welche bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erwärmen sofort eine blutrote Färbung annimmt; mit Eisenchlorid gibt das Kosin in alkoholischer Lösung sofort eine rote Färbung. Eine alkalische Lösung des

[1]) Arch. Pharm. 237, 493—507; vergl. auch vorstehendes Referat. — [2]) J. d. Pharm. d'Amers 1858, S. 472. — [3]) Neues Repert. d. Pharm. 3, 177. — [4]) Daselbst 8, 550. — [5]) J. pr. Chem. [2] 35, 340; JB. f. 1887, S. 2597. — [6]) Vergl. Leichsenring, Arch. Pharm. 232, 50.

Kosins reduziert eine ammoniakalische Silberoxydlösung; die Fehlingsche Lösung wird auch beim Erwärmen nicht reduziert. Eine Lösung des Kosins in Chloroform reagiert weder mit Brom noch mit Jod. Neutralisiert man die Lösungen des kristallisierten Kosins in Ätzalkalien mit einer Säure (z. B. Phosphorsäure) oder löst man das kristallinische Kosin in 5 Proz. Baryumhydroxydlösung auf und läßt durch diese Lösung einen Strom von Kohlensäure durchstreichen, so scheidet sich *amorphes Kosin* aus. Dieses schmilzt bei 142° und wirkt nicht giftig auf *Rana tempor.* Mit Ausnahme des Schmelzpunktes und der physiologischen Wirkung auf Frösche stimmt das amorphe Kosin in fast allen Reaktionen mit dem kristallinischen Kosin überein. Die Zusammensetzung beider Produkte entspricht der Formel $C_{22}H_{30}O_7$ oder $C_{22}H_{32}O_7$. Es ist wahrscheinlich, daß das kristallinische und amorphe Kosin ein und dieselbe Substanz, nur in verschiedenen Modifikationen, darstellen. Es gelang nicht, ein Benzoyl- oder Acetylkosin darzustellen. — *Untersuchung des ätherischen Extraktes der Kussoblüten.* Durch Bearbeiten des Extraktes nach dem etwas modifizierten Verfahren von Leichsenring werden folgende Substanzen erhalten: 1. In sehr geringer Menge ein *Körper vom Schmelzp. 63°*, welcher sich aus heißem Alkohol in warzenförmigen Kristallen abscheidet, in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Pinen löslich ist; 2. eine *amorphe Substanz vom Schmelzp. 241°*, welche sich schwer in Alkohol, Äther, Benzol und Essigsäure löst und sich aus allen diesen Lösungsmitteln in amorpher Form ausscheidet; mit konzentrierter Schwefelsäure liefert dieser Körper eine gelbe Lösung, welche bald eine blutrote Färbung annimmt; 3. eine *amorphe Substanz*, welche in Alkohol leicht löslich ist und sich aus der durch Knochenkohle entfärbten alkoholischen Lösung in Form einer bräunlich-grauen Masse vom Schmelzp. 156 bis 157° abscheidet; diese Masse löst sich in Äther, Benzol, Ätzalkalien und kohlensauren Alkalien auf und reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberoxydlösung; in konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper mit blutroter Farbe; 4. eine *grünliche, wachsähnliche Substanz* vom Schmelzp. 55°, welche sich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Terpentinöl löst; 5. *Kosotoxin*, $C_{21}H_{32}O_9$, vom Schmelzp. 76°. Das Kosotoxin wirkt auf Frösche giftig ein, löst sich sowohl in Ätzalkalien, als auch in kohlensauren Alkalien, ist in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Essigsäure löslich und scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln in amorpher Form aus. Die alkoholische Lösung nimmt durch Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung an; die gelbe

Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird nach einigen Stunden rot. Das Kosotoxin reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberoxydlösung. Bei der Behandlung mit Baryumhydroxydlösung liefert das Kosotoxin neben flüchtigen Säuren Kosin vom Schmelzp. 147° und eine flüchtige Substanz, welche den Geruch nach Acroleïn, jedoch nicht die reduzierenden Eigenschaften desselben besitzt. Beim Behandeln der mit Äther extrahierten Blüten mit Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur wurde ein amorpher, brauner Gerbstoff erhalten, welcher mit Eisensalzen eine grüne Färbung gibt, sowie Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung bei gewöhnlicher Temperatur reduziert. Der in Wasser unlösliche, harzige Rückstand, der nach Entfernung des Gerbstoffes zurückbleibt, enthält Kosotoxin. *Min.*

Hans Kreis. Zur Kenntnis der Melzerschen Pikrotoxinreaktion [1]). — Werden einige Tropfen einer verdünnten ätherischen Lösung von *Cholesterin* oder *Phytosterin* in einem Porzellanschälchen verdampft, zum Rückstand drei Tropfen der Melzerschen alkoholischen Benzaldehydlösung [2]) sowie ein Tropfen konzentrierter Schwefelsäure gegeben, die Flüssigkeit durch Schwenken des Schälchens etwas verteilt und hierauf ruhig stehen gelassen, so treten sehr bald rotviolette Färbungen auf, die anfänglich den mit Pikrotoxin zu erhaltenden nicht unähnlich sind. Nach kurzer Zeit färbt sich aber die Flüssigkeit dunkelviolett, während die Pikrotoxinfärbung nach Verfasser als eosinrot zu bezeichnen ist. Durch nachträglichen Schwefelsäurezusatz kann die verblichene Färbung wieder hervorgerufen werden. Zum Schlusse bemerkt Verfasser, daß bei der Verarbeitung von Organteilen nach dem Stas-Ottoschen Verfahren im Verdunstungsrückstande der Ätherausschüttelung aus saurer Lösung sich Cholesterin vorfinden und auf Grund der Farbenreaktion allein mit Pikrotoxin verwechselt werden kann. *Min.*

L. Sostegni. Über ein aus den Traubensamen extrahiertes Phlobaphen [3]). — Durch Digerieren der Traubensamen mit Wasser bei 50 bis 60° und Versetzen des konzentrierten Extraktes mit Salzsäure erhält man einen gelblichen Niederschlag, welcher feucht in Wasser und Äther etwas, in Alkohol sehr leicht löslich ist, beim Trocknen sich allmählich braunroth färbt und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich wird. Der getrocknete

---

[1]) Chemikerzeit. **23**, 21—22; vergl. auch JB. f. 1898, S. 2186. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. **37**, 351, 747; JB. f. 1898, S. 2200. — [3]) Gazz. chim. ital. **29**, I, 143—149; vergl. auch daselbst **27**, II, 475; JB. 1897, S. 2381.

Körper löst sich aber fast ganz in siedendem Glycerin mit tiefroter Farbe auf und fällt nach dem Verdünnen mit Wasser auf Zusatz von Salzsäure wieder aus. Die so erhaltene Substanz ist fast unlöslich in Wasser, löst sich aber in Alkohol mit tief rubinroter Farbe auf und enthält etwa 58,5 Proz. Kohlenstoff und etwa 5 Proz. Wasserstoff. Sie liefert bei der Kalischmelze Brenzcatechin und wahrscheinlich auch Phloroglucin. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit alkoholischer Kalilauge fällt eine braune, in Wasser sehr leicht lösliche Substanz aus, welche den Luftsauerstoff rasch absorbiert und in wässeriger Lösung Niederschläge mit Kupfer- und Silbersalzen gibt. Beim Behandeln des Phlobaphens mit Brom in alkoholischer oder essigsaurer Lösung fällt ein Bromderivat (41,2 Proz. Brom) aus, welches ein citronengelbes Pulver bildet. *Min.*

Alkaloide.

P. van der Wielen. Theoretische Bemerkungen zur Anleitung der quantitativen Bestimmung von Alkaloiden[1]). — Die Arbeit des Verfassers enthält allgemeine Winke für die Bestimmung von Alkaloiden. Da diese oft innerhalb der Zellen gelagert sind, muß das Material fein gepulvert werden. Infolge ihrer Bindung an organische Säuren müssen Alkaloide zum Zwecke ihrer Extraktion durch Alkali frei gemacht oder durch Überführen in Salze löslich gemacht werden. Bei alkalischer Extraktion empfiehlt es sich, diese in alkoholischer Lösung zweckmäßig in der Wärme vorzunehmen, sofern das Alkaloid in der Hitze beständig bleibt. Die zu Fehlern Veranlassung gebende Adsorption durch unlösliche Bestandteile, insbesondere beim Reinigen mit Hilfe von Fällungen, wird durch Ausschütteln der wässerigen Alkaloidlösungen mit Solventien, z. B. Äther, vermieden. Der Zusatz von Alkali im Überschuß drängt hierbei die Dissoziation der Alkaloidmoleküle zurück, so daß ihre Löslichkeit in den betreffenden Lösungsmitteln wächst. Eine möglichst geringe Konzentration der wässerigen Alkaloidlösungen ist vorteilhaft. Für Titrationen benutzt der Verfasser $^1/_{10}$-Normallösungen und empfiehlt große Sorgfalt bei der Wahl eines zweckentsprechenden Indikators. *Gthr.*

Ed. Schaer. Bemerkungen über die Anwendung von Chloralhydrat bei Alkaloidbestimmungen[2]). — Die Verwendung konzen-

---

[1]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 11. 199—209, 234—246; Ref. Chem. Centr. 70. II, 495, 595. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 469—472.

trierter Chloralhydratlösungen bei Alkaloidbestimmungen wird sich in allen Fällen empfehlen, in denen Pflanzenbasen in Drogen mit gleichzeitigem höherem Gehalt an Harzen, ätherischen Ölen, Milchsaft, bezw. Gummiharz u. s. w. zu bestimmen sind, da auch diese Substanzen von konzentrierteren Chloralhydratlösungen leicht aufgenommen werden. Bereits 1897 hat A. Mauch, Schüler des Verfassers, gezeigt, daß die wässerige Chloralhydratlösung die einzige Flüssigkeit ist, welche nicht nur die freien Pflanzenbasen, sondern auch deren Salze mit gleich großer Leichtigkeit ohne Veränderung auflöst. In den Fällen, wo reichlichere Mengen von Pflanzenfetten und Pflanzenwachs die Pflanzenbasen und analoge Substanzen einhüllen und deren Extraktion erschweren, könnte die konzentrierte, weingeistige Chloralalkoholatlösung in Frage kommen, da dieselbe namentlich die fetten Öle sehr leicht löst, aber auch feste Fette und Wachsarten anzugreifen vermag. Bei Gegenwart größerer Mengen kautschuk- oder guttaperchaähnlicher Substanzen bietet das Chloral keinen Vorteil, da diese Stoffe dem großen Lösungsvermögen der konzentrierten Chloralhydrat- und Chloralalkoholatlösungen so gut wie ganz widerstehen. Werden die Lösungen der *freien* Pflanzenbasen in Chloralhydratlösung erwärmt, so findet oft Abspaltung von Chloroform und Bildung von ameisensaurem Alkaloidsalz statt; viel beständiger sind die Chlorallösungen von Alkaloidsalzen. *Min.*

Gabriel Bertrand. Über die Anwendung der Silicowolframsäure als Reagens für Alkaloide[1]). — Die 5proz. Lösung der Silicowolframsäure, $12\,WoO_3 . SiO_2 . 2\,H_2O$, gibt mit den genügend konzentrierten Lösungen der Alkaloidsalze flockige, manchmal pulverige oder kristallinische Niederschläge, welche weiß oder gelb gefärbt, in kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem Wasser etwas löslich sind. Die Zusammensetzung dieser neutralen Silicowolframate entspricht der allgemeinen Formel $12\,WoO_3 . SiO_2 . 2\,H_2O . 4\,Alkal. + n\,H_2O$. Ein Teil des Kristallwassers entweicht bei 120°. Die Salze werden von konzentrierten Säuren weder gelöst noch verändert. *Pyridinsalz*, $12\,WoO_3 . SiO_2 . 2\,H_2O . 4\,C_5H_5N + H_2O$, kristallinisch, wird bei 120° wasserfrei. *Morphinsalz*, $12\,WoO_3 . SiO_2 . 2\,H_2O . 4\,C_{17}H_{19}NO_3 + 9\,H_2O$, amorph. *Strychninsalz*, $12\,WoO_3 . SiO_2 . 2\,H_2O . 4\,C_{21}H_{22}N_2O_2 + 8\,H_2O$, amorph. Beim Erhitzen in der Bildungsflüssigkeit verlieren die Salze einen Teil des Kristallwassers. Die so entstehenden neuen Hydrate sind feinpulverige Niederschläge, die sich auch direkt beim Fällen der

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 434—439; Compt. rend. 128, 742—745.

Alkaloide in der Wärme bilden und bei einigen Basen besser sichtbar sind, als die in der Kälte entstehenden Hydrate. In der folgenden Tabelle sind die bei der Bestimmung der Empfindlichkeitsgrenze erhaltenen Resultate zusammengestellt.

Erste Gruppe.		Zweite Gruppe.	
Conicin	1/8000	Aconitin	1/80 000
Morphin	1/16 000	Veratrin	1/130 000
Theobromin	1/18 000	Brucin	1/150 000
Nicotin	1/20 000	Strychnin, Narcotin	1/200 000
Narceïn	1/30 000		
Codeïn	1/40 000	Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin	1/500 000
Atropin, Caffeïn	1/50 000		
Cocaïn	1/200 000		

Die erste Gruppe enthält die Alkaloide, bei welchen die zwei Hydrate in gleicher Weise sichtbar sind; die Salze der zu der zweiten Gruppe gehörenden Alkaloide werden durch Erhitzen zum Sieden und Abkühlen deutlicher sichtbar. Die Silicowolframate der Alkaloide werden durch Oxydationsmittel leicht angegriffen und durch Behandeln mit verdünnten Alkalien oder mit Ammoniak unter Bildung des Alkaloids leicht gespalten. Die Fällung des Caffeïns und Theobromins erfolgt am besten bei Gegenwart von freier Säure (z. B. 3 bis 4 Proz. Salzsäure). Die so erhaltenen sauren Salze sind in der Wärme ziemlich löslich und kristallisierbar. Die Zusammensetzung des Caffeïnsalzes entspricht der Formel $12\,WoO_3 . SiO_2 . 2\,H_2O . 3\,C_8H_{10}O_2N_4 + 6\,H_2O$. Mit Glucosiden, Bitterstoffen, Harnstoff, Asparagin, Leucin, Tyrosin, Tannin und vielen anderen, neben den Alkaloiden in den Pflanzen vorkommenden Körpern gibt die Silicowolframsäure keine Niederschläge. *Min.*

Elie Falières. Neue acidimetrische Bestimmungsmethode der Alkaloide[1]. — Nach dieser Methode wird die acidimetrische Bestimmung der Alkaloide durch Titration mit ammoniakalischer Kupferoxydlösung ausgeführt. Am Ende der Reaktion erhält man statt einer Farbenerscheinung einen Niederschlag von Kupferoxyd, welcher die Versuchsflüssigkeit in sehr sichtbarer Weise trübt. Die Bildung des Niederschlags wird durch die Gegenwart eines Alkaloidsalzes nicht modifiziert. Zur Darstellung der ammoniakalischen Kupferoxydlösung löst man 10 g Kupfersulfat in etwa 500 ccm Wasser, versetzt unter Schütteln mit Ammoniak, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich fast vollständig wieder löst, füllt die Flüssigkeit auf 1000 ccm auf und stellt die filtrierte Lösung auf

[1] Compt. rend. 129, 110—111.

$^1/_{10}$-Normalschwefelsäure ein. In einen engen Cylinder bringt man 10 cg des Alkaloids mit 20 ccm $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure und titriert nach erfolgter Lösung mit der ammoniakalischen Kupferoxydlösung die freie, nicht vom Alkaloid gebundene Schwefelsäure zurück. Nach dieser Methode erhielt Verfasser gute Resultate bei der Bestimmung der folgenden Alkaloide: Sparteïn, Morphin, Codeïn, Cinchonin, Cinchonidin, Chinidin, Strychnin, Atropin, Veratrin und Brucin. Bei der Analyse der Chinarinden gestattet die Methode die totale Bestimmung der Alkaloide in der ersten Extraktionsflüssigkeit. *Min.*

H. M. Gordin. Eine einfache alkalimetrische Methode, salzbildende Alkaloide unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator zu bestimmen[1]. — Nach der sogenannten alkalimetrischen Methode zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide, welche stark ausgeprägte basische Eigenschaften besitzen, wird bekanntlich das zu bestimmende Alkaloid in einem Überschusse eingestellter Salzsäure gelöst und der Überschuß der Säure durch eingestellte Kalilauge mit Hilfe eines passenden Indikators zurücktitriert. Diese Methode leidet in der praktischen Ausführung an großer Undeutlichkeit der Endreaktion und wird ganz unbrauchbar, wenn die Alkaloidlösung durch die Anwesenheit geringer Mengen fremder Stoffe, die den Pflanzenbasen oft sehr hartnäckig anhaften, gefärbt ist. Außerdem ist in vielen Alkaloidsalzen die Säure so schwach gebunden, daß dieselbe so reagiert, als ob sie frei wäre, so daß keiner der bisher vorgeschlagenen Indikatoren imstande ist, die Endreaktion deutlich zu zeigen. Wie Verfasser in Gemeinschaft mit Prescott gezeigt hat[2], entspricht die Zusammensetzung der Alkaloidperjodide der allgemeinen Formel $(\mathrm{Alk.\ HJ})_m \cdot J_n$. Beim Versetzen einer mit Salzsäure angesäuerten wässerigen Lösung eines einsäurigen wässerigen Alkaloids mit Jod-Jodkalium verläuft also die Reaktion folgendermaßen:

1. $\mathrm{Alk.} + \mathrm{HCl} = \mathrm{Alk.\ HCl}$,
2. $\mathrm{Alk.\ HCl} + \mathrm{KJ} = \mathrm{Alk.\ HJ} + \mathrm{KCl}$,
3. $m(\mathrm{Alk.\ HJ}) + J_n = (\mathrm{Alk.\ HJ})_m \cdot J_n$.

Beim Fällen einer Alkaloidlösung in Gegenwart von Säure durch Wagners Reagens fällt also ein Äquivalent der Säure aus der Lösung mit. Wird eine saure Alkaloidlösung durch das Mayersche Reagens gefällt, so ist man zu der Annahme berechtigt, daß

[1]) Ber. 32, 2871—2876. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 720; JB. f. 1898, S. 2202.

die Reaktion wieder im Sinne der obigen Gleichungen verläuft, daß also auf jedes Molekül Alkaloid wieder eine äquivalente Menge Säure mitgefällt wird. Die allgemeine Formel der entstehenden Doppelsalze wäre also $(\text{Alk. Hg J})_m . (\text{HJ})_{2n}$. Löst man ein Alkaloid in einer bestimmten Menge eingestellter überschüssiger Salzsäure, fällt dasselbe durch ein neutrales Fällungsmittel aus, verdünnt die Flüssigkeit auf ein bekanntes Volumen und filtriert, so enthält jeder aliquote Teil des Filtrats solch' einen aliquoten Teil der genannten freien Säure, als nach Abziehen der zur Neutralisation des Alkaloids nötigen Menge von der gesamten Menge der angewandten Säure übrig bleibt. Da aber das Filtrat nur freie Säure, jedoch kein Alkaloid enthält, welches gewöhnlich die Deutlichkeit der Endreaktion verdunkelt, so kann die Säure im Filtrate unter Anwendung von Phenolphtaleïn mit voller Schärfe zurücktitriert werden. Wird Wagners Reagens als Fällungsmittel angewendet, so ist der aliquote Teil des Filtrats vor der Titration mit einigen Tropfen 10proz. Thiosulfatlösung zu entfärben. Als Titerflüssigkeiten kann man $^1/_{20}$-Normalsalzsäure und $^1/_{20}$-Normalkalilauge anwenden, die man am besten mit einer genau abgewogenen Menge eines reinen Alkaloids (z. B. Morphins) einstellt. Das Verfahren gab beim Morphin, Hydrastin, Strychnin, Atropin, Caffeïn und Cocaïn sehr genaue Resultate. Berberin und Colchicin lassen sich dagegen nach der neuen Methode nicht bestimmen. *Min.*

A. B. Prescott und H. M. Gordin. Über einige Perjodide von Alkaloiden und die volumetrische Bestimmung der Alkaloide in Form höherer Perjodide[1]). — Die Arbeit ist schon früher an anderer Stelle erschienen und wurde bereits im letzten Jahresbericht[2]) besprochen. *Fa.*

H. M. Gordin und A. B. Prescott. Anweisung zur Untersuchung einiger Alkaloide[3]). — Die Arbeit enthält nichts wesentlich Neues. Es werden, unter Hinweis auf frühere Arbeiten der Verfasser, genaue Vorschriften gegeben zur Extraktion der Alkaloide auf kaltem und warmem Wege, zur volumetrischen Bestimmung derselben durch Fällung mit Jod, im speziellen zur Untersuchung des *Opiums* (Morphinbestimmung auf alkalimetrischem oder jodometrischem Wege), der *Nux vomica* (Bestimmung des Gesamtgehaltes an Alkaloiden jodometrisch, Trennung von Strychnin und Brucin durch Ferrocyankalium), der *Ipecacuanha*, der

[1]) Chem. News 79, 17—19, 29—31, 45—47, 51—52. — [2]) JB. f. 1898, S. 2202. — [3]) Chem. News 80, 310—314.

Hydrastis canadensis (Trennung von Hydrastin und Berberin durch absoluten Äther). *Fa.*

O. Linde. Die maßanalytische Bestimmung der Alkaloide[1]. — Nach einem historischen Überblick über die Anwendung der Maßanalyse zur Alkaloidbestimmung bespricht Verfasser eingehend einige der bis jetzt vorgeschlagenen Methoden zur maßanalytischen Bestimmung der Alkaloide. 1. *Fällung mit Kaliumquecksilberjodidlösung* (Mayers Reagens). Diese Methode zeigt schon bei der Anwendung auf reine Alkaloide die Mängel aller Tüpfelmethoden; sie ist mühsam, nimmt viel Zeit in Anspruch und das Resultat ist unsicherer als bei anderen Methoden, weil man leicht einen Teil der Substanz verlieren und den richtigen Punkt überspringen kann. Außer diesen allgemeinen haften ihr noch eine ganze Anzahl besonderer Mängel (vergl. das Original) an. 2. *Fällung mit Phosphormolybdänsäurelösung.* Die Mängel dieser Fällungsmethode sind teils dieselben, teils ganz ähnliche, wie diejenigen des Mayerschen Verfahrens; beide sind nicht brauchbar zur Alkaloidbestimmung. 3. *Fällung mit Quecksilberchloridlösung.* Diese von C. Kippenberger[2] vorgeschlagene Methode hat vor den anderen Fällungsmethoden nichts voraus; sie kann ebenfalls nur theoretisches Interesse beanspruchen. *Min.*

O. Linde. Über einige neue Alkaloidbestimmungsmethoden[3]. — Verfasser hat die von C. C. Keller[4] vorgeschlagene Methode zur Bestimmung der Alkaloide experimentell untersucht. Bezüglich der diesem Verfahren anhaftenden, vom Verfasser beobachteten Ungenauigkeiten und Fehlerquellen vergleiche das Original. Im Anschluß hieran werden auch die Alkaloidbestimmungsmethoden von H. Ekroos[5] und J. Katz[6] besprochen. Die Grundzüge eines Verfahrens, welches die Mängel der drei obigen Methoden nicht zeigt, sind in der für Extr. fluid. Hydrastis[7] mitgeteilten Abhandlung gegeben. *Min.*

M. Scholtz. Die quantitative Bestimmung der Alkaloide mittels titrierter Jodlösung[8]. — Die vom Verfasser ausgeführten und in der vorliegenden Arbeit ausführlich beschriebenen Versuche zeigen: 1. daß die von Kippenberger[9] empfohlenen

---

[1] Arch. Pharm. 237, 172—185. — [2] Zeitschr. anal. Chem. 34, 326; JB. f. 1895, S. 3066. — [3] Arch. Pharm. 237, 392—408. — [4] Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 32, 121, 133; JB. f. 1894, S. 2738 f. — [5] Arch. Pharm. 236, 328; JB. f. 1898, S. 2226. — [6] Arch. Pharm. 236, 81; JB. f. 1898, S. 2197. — [7] Vergl. Linde, Pharm. Centr.-H. 1895, S. 353; JB. f. 1895, S. 3066. — [8] Arch. Pharm. 237, 71—80. — [9] Zeitschr. anal. Chem. 34, 317; 35, 407 u. 422; JB. f. 1895, S. 3066; f. 1896, S. 2297 f.

Methoden zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide mittels titrierter Jodlösung unbrauchbar sind; 2. daß die von Kippenberger angeführten Analysenzahlen zum größten Teil unter den von ihm innegehaltenen Bedingungen nicht zu erhalten sind; 3. daß die von Kippenberger seinen analytischen Methoden zu Grunde gelegten theoretischen Anschauungen mit elementaren chemischen Gesetzen im Widerspruch stehen. *Min.*

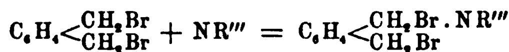
M. Scholtz. Die Benutzung der Alkaloidsuperjodide zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide [1]). — Die vorliegende Abhandlung deckt sich im sachlichen Teile mit der im Archiv der Pharmacie erschienenen Publikation [2]). *Min.*

C. Kippenberger. Zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide mittels Jodlösung [3]). — Antwort auf die Angriffe von M. Scholtz [4]). Die Abhandlung enthält keine neue Versuchsergebnisse. *Min.*

M. Scholtz. Zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide mittels titrierter Jodlösung [5]). — Die Abhandlung enthält nur weitere polemische Bemerkungen gegen Kippenberger. *Min.*

C. Kippenberger. Zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide mittels Jodlösung [6]). — Entgegnung auf die bisherigen Abhandlungen von M. Scholtz [7]). *Min.*

M. Scholtz. Das Verhalten der Alkaloide gegen o-Xylylenbromid [8]). — In Fortsetzung seiner Untersuchungen [9]) über die Einwirkung des o-Xylylenbromids auf aliphatische und aromatische Amine hat Verfasser gefunden, daß dieses Bromid sich auch mit den Alkaloiden verbindet, und daß bei den tertiären Pflanzenbasen der Reaktionsverlauf je nach dem Mengenverhältnis der angewandten Substanzen ein doppelter ist. — Wirkt das Xylylenbromid auf einen Überschuß der Base ein, so entsteht ein Diammoniumbromid. Wirken aber Bromid und Base im molekularen Mengenverhältnis aufeinander, so vereinigt sich das Bromid nur mit einem Molekül des tertiären Amins:

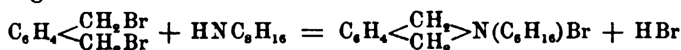


$$C_6H_4{<}^{CH_2Br}_{CH_2Br} + NR''' = C_6H_4{<}^{CH_2Br.NR'''}_{CH_2Br}$$

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 226—229. — [2]) Vergl. vorstehendes Referat. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 230—236. — [4]) Vergl. vorstehendes Referat. — [5]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 278—280; vergl. auch vorstehende Referate. — [6]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 280—287. — [7]) Vergl. vorstehende Referate. — [8]) Arch. Pharm. 237, 200—211. — [9]) Ber. 31, 414, 627, 1154, 1707; JB. f. 1898, S. 1626—1670.

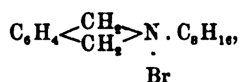
Beim Coniin, welches eine sekundäre Base darstellt, erfolgt die Bildung des Ammoniumbromids unter Austritt von Bromwasserstoff:



$$C_6H_4<^{CH_2Br}_{CH_2Br} + HNC_8H_{16} = C_6H_4<^{CH_2}_{CH_2}>N(C_8H_{16})Br + HBr$$

Atropin und o-Xylylenbromid. Das Diammoniumbromid, $C_6H_4(CH_2Br . C_{17}H_{23}O_3N)_2$, bildet sich aus den Komponenten in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur; es ist in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht löslich und kristallisiert aus heißem Wasser bei langsamem Abkühlen in feinen, verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 145°. Mit feuchtem Silberoxyd liefert es einen Sirup, aus dem man durch Lösen in Salzsäure und Versetzen mit Goldchlorid das Golddoppelsalz, $C_6H_4(CH_2Cl . C_{17}H_{23}O_3N)_2 . 2 AuCl_3$ (Nadeln vom Schmelzp. 78°), erhält. Das entsprechende Platinsalz, $C_6H_4(CH_2Cl . C_{17}H_{23}O_3N)_2 . PtCl_4$, scheidet sich aus Äther-Alkohol in mikroskopischen Nadeln vom Schmelzp. 240 bis 241° ab. *Tropin und o-Xylylenbromid.* Das Diammoniumbromid, $C_6H_4(CH_2Br . C_8H_{15}ON)_2$, entsteht bei Wasserbadtemperatur, ist in heißem Alkohol schwer löslich und kristallisiert aus heißem Wasser in Tafeln vom Schmelzp. 230 bis 231°. Das Platinsalz des Chlorids, $C_6H_4(CH_2Cl . C_8H_{15}ON)_2 . PtCl_4$, bildet mikroskopische Nadeln vom Schmelzp. 246 bis 247°; das Golddoppelsalz, $C_6H_4(CH_2Cl . C_8H_{15}ON)_2 . 2 AuCl_3$, kristallisiert aus heißem Wasser in langen, feinen Nadeln vom Schmelzp. 228 bis 229°. Aus 1 Mol. Tropin und 1 Mol. Xylylenbromid erhält man den Körper $CH_2Br . C_6H_4 . CH_2Br . C_8H_{15}ON$, welcher in heißem Wasser sehr leicht löslich ist und würfelförmige Kristalle vom Schmelzp. 160° bildet. Nach der Behandlung mit Silberchlorid lieferte die Verbindung folgende Salze: $(CH_2Br . C_6H_4 . CH_2Cl . C_8H_{15}ON)_2 . PtCl_4$, Nadeln (aus heißem Wasser) vom Schmelzp. 196°; $CH_2Br . C_6H_4 . CH_2Cl . C_8H_{15}ON . AuCl_3$, körniger Niederschlag, Schmelzp. 62°. *Strychnin und o-Xylylenbromid.* Aus 1 Mol. Bromid und 2 Mol. Base entsteht in Chloroformlösung beim Erwärmen das Diammoniumbromid, $C_6H_4(CH_2Br . C_{21}H_{22}O_2N_2)_2$, welches aus heißem Wasser in rhombischen Tafeln vom Schmelzp. 268 bis 270° kristallisiert. Aus 1 Mol. Strychnin und 1 Mol. Xylylenbromid in Chloroformlösung entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur das Monoammoniumbromid, $CH_2Br . C_6H_4 . CH_2Br . C_{21}H_{22}O_2N_2$, welches aus Wasser in bei 200 bis 203° schmelzenden Blättchen kristallisiert. *Brucin und o-Xylylenbromid.* Das Diammoniumbromid, $C_6H_4(CH_2Br . C_{23}H_{26}O_4N_2)_2$, ist in Wasser und in Chloroform leicht, in Alkohol nur mäßig löslich und kristallisiert aus heißem Wasser beim langsamen Abkühlen in feinen Nadeln vom Schmelzp. 228 bis

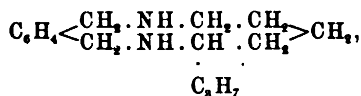
229°. Das Platinsalz des Chlorids, $C_6H_4(CH_2Cl.C_{23}H_{26}O_4N_2)_2$ $.PtCl_4$, kristallisiert aus heißem Wasser in orangefarbenen Nadeln. *Narcotin und o-Xylylenbromid* vereinigen sich in alkoholischer Lösung erst bei längerer Einwirkung in der Wärme. Das Diammoniumbromid, $C_6H_4(CH_2Br.C_{22}H_{23}O_7N)_2$, ist in heißem Wasser sehr leicht löslich und kristallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzp. 160 bis 162°. *Papaverin und o-Xylylenbromid.* Das Diammoniumbromid, $C_6H_4(CH_2Br.C_{20}H_{21}O_4N)_2$, scheidet sich aus Alkohol in gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 207 bis 208°. *Nicotin und o-Xylylenbromid.* Aus 1 Mol. Base und 1 Mol. Bromid erhält man in Chloroformlösung die Verbindung $C_6H_4{<}{}^{CH_2Br}_{CH_2Br}{>}C_{10}H_{14}N_2$, die in Wasser, Alkohol und Chloroform sehr leicht löslich ist und, aus der Chloroformlösung durch Äther gefällt, bei 158 bis 159° schmilzt. Das entsprechende Chlorid gibt folgende Salze: $C_6H_4(CH_2Cl)_2C_{10}H_{14}N_2.PtCl_4$, verkohlt oberhalb 240°, ohne zu schmelzen; $C_6H_4(CH_2Cl)_2C_{10}H_{14}N_2$ $.2AuCl_3$, schmilzt bei 158 bis 160°. Durch kurzes Erwärmen von 2 Mol. Nicotin mit 1 Mol. Xylylenbromid in Chloroformlösung bildet sich die Verbindung $C_6H_4(CH_2Br.C_{10}H_{14}N_2)_2$, welche sich in Wasser und in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löst und sehr hygroskopisch ist. Die aus Chloroform durch Äther gefällte Substanz schmilzt bei 95 bis 97°. *Coniin und o-Xylylenbromid.* Das Coniin als sekundäre Base vereinigt sich mit 1 Mol. o-Xylylenbromid beim Erwärmen in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Kalihydrat unter Austritt von Bromwasserstoff und Bildung eines Ammoniumbromids,



welches einen gelben, nicht erstarrenden Sirup bildet. Das ebenfalls ölige Chlorid liefert ein Platindoppelsalz,



(kristallinisches, in heißem Wasser wenig lösliches, orangefarbenes Pulver), vom Schmelzp. 193°. Durch Erhitzen des Coniin-o-Xylylenammoniumbromids mit Ammoniak im Rohr auf 200° entsteht das *Propyl-Pentamethylen-Xylylendiamin*,



welches eine gelbliche, schwach nach Coniin riechende Flüssigkeit bildet, unter 25 mm Druck bei 215 bis 218° siedet und mit Benzolsulfochlorid ein in Alkalien und Säuren unlösliches *Dibenzolsulfamid*, $C_{28}H_{34}O_4N_2S_2$ (Prismen aus Alkohol), vom Schmelzp. 117° bildet. *Min.*

Wyndham R. Dunstan und Harold M. Read. Beiträge zur Kenntnis der Aconitalkaloide. XV. Über Japaconitin und die Alkaloide des japanischen Aconits[1]). — Die Formel $C_{66}H_{88}N_2O_{21}$, welche Wright und Luff[2]) dem *Japaconitin* (aus dem japanischen Aconit, Aconitum Fischeri, kuza uzu) beigelegt haben, ist nicht richtig, mit dem gewöhnlichen *Aconitin* ist es aber auch nicht identisch. Es kristallisiert in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 204,5° (corr.). Die Kristallform ist von derjenigen des Aconitins verschieden. In Wasser und Petroläther ist es nahezu unlöslich. In seinem physiologischen Verhalten gleicht es dem Aconitin. Seine Formel ist wahrscheinlich $C_{21}H_{29}(OCH_3)_4(CH_3CO)(C_6H_5CO)NO_3$. Seine Salze kristallisieren gut, das *Chlorhydrat* schmilzt bei 149 bis 150°, das *Bromhydrat* bei 172 bis 173°, das *Jodhydrat* bei 207 bis 208°, das *Chloraurat* bei 231°, das *Nitrat* bei 194°. Das Japaconitin dreht stärker nach rechts als das Aconitin, seine Salze sind linksdrehend. Bei der partiellen Hydrolyse mit verdünnten Säuren spaltet es Essigsäure ab und gibt eine neue Base, das *Japbenzaconin*, $C_{32}H_{47}NO_{10}$, welches in rechtwinkeligen Tafeln vom Schmelzp. 182 bis 183° kristallisiert. Es dreht fast doppelt so stark nach links, als das Benzaconin. Seine Salze kristallisieren hervorragend leicht. Das *Chlorhydrat* schmilzt bei 253°, das *Bromhydrat* bei 205°, das *Chloraurat* bei 228° und ein farbloses *Aurichlorderivat* bei 178°. Das Japbenzaconin gibt bei der Hydrolyse mit Säuren oder Alkalien Benzoësäure und *Japaconin*, $C_{25}H_{43}NO_9$. Letzteres ist amorph, auch die Salze kristallisieren nur schwer. Das *Bromhydrat* schmilzt bei 221°. Beim Schmelzen wird das Japaconitin allmählich zersetzt, es entsteht Essigsäure und das kristallisierbare *Pyrojapaconitin*, $C_{32}H_{45}NO_9$. Dieses ist stark linksdrehend, wie auch seine Salze, von denen das *Chlorhydrat* bei 175 bis 176°, das *Bromhydrat* bei 208 bezw. 241° und das *Chloraurat* bei 161° schmelzen. Bei der Hydrolyse mit Alkalien oder Säuren liefert das Pyrojapaconitin Benzoësäure und *Pyrojapaconin*, $C_{25}H_{41}NO_8$, welches, wie auch seine Salze, nicht kristallisiert. Japaconitin gibt ein Triacetyl- und ein Mono-

---

[1]) Chem. News 80, 276—277; vergl. auch JB. f. 1898, S. 2203. — [2]) JB. f. 1879, S. 823 f.

methylderivat. Außer ihm enthalten die japanischen Aconitwurzeln auch eine geringe Menge Japbenzaconin. *Fa.*

Mecke. Über ein dem Aconitin ähnliches Leichenalkaloid[1]). — Verfasser berichtet über die Auffindung eines Ptomaïns, das besonders nach seinem Verhalten gegen Phosphorsäure und Schwefelsäure mit Aconitin große Ähnlichkeit besitzt. Minimale Mengen der Base reduzieren Ferricyankalium sofort. — *Aconitin* selbst kann nur dann mit Sicherheit bei der gerichtlich-chemischen Analyse ermittelt werden, wenn es in erheblicher Menge vorhanden ist, denn sämtliche Reaktionen mit Phosphorsäure, Schwefelsäure, Fröhdes Reagens, nach Jürgens, Hilger und Tamba, Brouardel-Boutmy, fallen schon für die verschiedenen Handelsaconitine verschieden aus und sind zum Teil nicht für Aconitin allein charakteristisch. *Gthr.*

E. Kauder. Über Alkaloide aus Anhalonium Lewinii[2]). — Die von gewissen Indianerstämmen als Berauschungsmittel benutzte „Pellote" entstammt einer mexikanischen Kaktee, der Anhalonium Lewinii, und besteht aus den abgeschnittenen und getrockneten Köpfen der Pflanze; im Handel ist sie unter dem Namen „Mescal Buttons" erhältlich. Verfasser stellte sich die Aufgabe, die einzelnen, in der Droge enthaltenen Basen in möglichst einfacher und einwandfreier Weise zu isolieren, namentlich aber die von Heffter[3]) angewandte, verlustbringende Trennungsmethode mittels Quecksilberchlorid zu vermeiden. Es gelang dem Verfasser, neben dem Anhalonin krist. die von Heffter gefundenen drei Basen: *Mescalin*, *Anhalonidin*, *Lophophorin* darzustellen. Außerdem fand er zwei weitere Basen, das *Pellotin* und das *Anhalamin*. Zur Darstellung der Basen wurde das weingeistige Extrakt zunächst von Fett befreit und alsdann mit Ammoniak und Chloroform ausgeschüttelt. Es scheidet sich Harz ab, die Hauptmenge der Alkaloide geht ins Chloroform und wird nachher mit schwefelsaurem Wasser ausgeschüttelt. Die als Sulfate gelösten Alkaloide werden dann in zwei Teile, A und B, zerlegt. Die Fraktion A enthält die Alkaloide, welche sich in Äther leicht lösen (Anhalonin, Pellotin, Lophophorin), die Fraktion B diejenigen, welche in Äther nur wenig, leicht dagegen in Chloroform löslich sind (Mescalin, Anhalonidin, Anhalamin). Bezüglich der Methoden zur Trennung der einzelnen Alkaloide vergl. das Original. Was

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 5, 204—206. — [2]) Arch. Pharm. 237, 190—198. — [3]) Ber. 29, 221; Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 40, 385; JB. f. 1898, S. 2205 ff.

die Mengenverhältnisse der in den Mescal Buttons enthaltenen Alkaloide anlangt, so wurden vom Verfasser an *reinen* Präparaten erhalten: 0,9 Proz. Mescalinsulfat, 0,25 Proz. Anhaloninchlorhydrat, 0,25 Proz. Lophophorinchlorhydrat, 0,2 Proz. Pellotinchlorhydrat, 0,2 Proz. Anhalonidinchlorhydrat, ? Proz. Anhalamin. Das neue Alkaloid *Anhalamin* ist eine starke Base, fast unlöslich in Äther und in kaltem Chloroform, etwas löslich in siedendem Chloroform und Benzol; beide Lösungen erstarren beim Erkalten zu einer Gallerte. Das Chlorhydrat bildet schöne, glasglänzende Tafeln, ist leicht löslich in heißem Wasser, fast unlöslich bei Gegenwart von freier Salzsäure. Die freie Base bildet Nädelchen und schmilzt, aus Alkohol umkristallisiert, bei 186°. Das vom Verfasser aus Anhalonium Lewinii erhaltene *Pellotin*, $C_{13}H_{19}O_3N$, ist mit dem Pellotin identisch, welches Heffter aus Anhalonium Williamsi isoliert hat.
Min.

O. Hesse. Zur Kenntnis einiger Solanaceenalkaloide [1]). — *Atropin.* Bei der Untersuchung der Wurzel von Scopolia atropoides hat Verfasser ein Atropin erhalten, dessen Bromhydrat nach zweimaligem Umkristallisieren aus heißem, absolutem Alkohol vollkommen inaktiv war. Das hieraus dargestellte Alkaloid kristallisierte aus Äther in langen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 115,5 bis 116° und war ebenfalls inaktiv. Das Bromhydrat, $C_{17}H_{23}O_3N.HBr$, kristallisiert aus Alkohol in glänzenden, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 162°; das Chlorhydrat (lange, farblose Nadeln) schmilzt bei 165°; das Goldsalz, $C_{17}H_{23}O_3N.AuCl_4H$, kristallisiert aus heißem Wasser in kleinen, gelben Blättchen vom Schmelzp. 136°; das neutrale Oxalat, $(C_{17}H_{23}O_3N)_2.C_2O_4H_2$, bildet in Wasser sehr leicht lösliche Prismen vom Schmelzp. 190 bis 191° und ist optisch inaktiv. Absolut reines Atropin ist, wie die Versuche des Verfassers zeigen, optisch inaktiv; die Aktivität des käuflichen Atropinsulfats ist durch einen Gehalt an Hyoscyaminsulfat bedingt. Das käufliche Atropin wird in freiem Zustande, sofern es anfänglich schwach polarisierte, bei längerer Aufbewahrung völlig optisch inaktiv; das käufliche Atropinsulfat erleidet bezüglich seiner Aktivität beim Aufbewahren keine Veränderung. Das Atropin wird durch die Gegenwart von Hyoscyamin in seinem Goldsalz beim Aufbewahren mehr oder weniger in Hyoscyamin zurückverwandelt. — *Hyoscyamin.* Das Drehungsvermögen des freien Alkaloids nimmt beim Aufbewahren ab. Hyoscyaminsulfat ließ dagegen bei seiner mehrjährigen Aufbewahrung keine Ände-

[1]) Ann. Chem. 309, 75—94.

rung im Drehungsvermögen erkennen. Das Drehungsvermögen des reinen Sulfats wurde bei $p = 4$ und $t = 15^{\circ}$ zu $-28{,}2^{\circ}$, bei $p = 2$ zu $-28{,}6^{\circ}$ gefunden. — *Hyoscin* ist amorph und wird durch Kaliummono- oder -bicarbonat aus seinen Salzen unverändert wieder abgeschieden. Es findet sich neben Hyoscyamin und sehr kleinen Mengen Atropin im Bilsenkraut, sowie in der Datura alba, namentlich in den Blüten der letzteren Pflanze vor, ferner neben Hyoscyamin, Atropin und Atroxin in den käuflichen Wurzeln von Scopolia atropoides. — *Atroxin* wurde vom Verfasser zuerst in dem käuflichen Scopolaminhydrobromid aufgefunden. Bezüglich der Darstellung des Alkaloids aus den käuflichen Wurzeln von Scopolia atropoides vergl. das Original. Das Atroxin bildet zwei Hydrate. Das Monohydrat, $C_{17}H_{21}O_4N + H_2O$ bildet glasglänzende, monoklinoëdrische Kristalle vom Schmelzp 56 bis 57°. Das Dihydrat, $C_{17}H_{21}O_4N + 2H_2O$, bildet Kristalle vom Schmelzp. 36 bis 37°. Das wasserfreie Atroxin, $C_{17}H_{21}O_4N$, wird leicht in Kristallen erhalten, wenn das Monohydrat auf 54 bis 55° erwärmt wird; es schmilzt bei 82 bis 83°, löst sich bei 18° in 38 Tln. Wasser, sehr leicht in Äther, Chloroform, Aceton, Benzol und Alkohol, ist stark basisch und optisch vollkommen inaktiv. *Salze.* Das Golddoppelsalz schmilzt bei 201 bis 202° und wird aus salzsäurehaltigem Wasser in langgestreckten Blättchen, aus reinem Wasser in körnigen Kristallen erhalten. Das Bromhydrat kristallisiert aus sehr konzentrierter, wässeriger Lösung in rhombischen Tafeln, aus Alkohol in warzenförmigen, aus kurzen Prismen bestehenden Aggregaten; die Kristalle sind in beiden Fällen nach $2C_{17}H_{21}O_4N.HBr + H_2O$ zusammengesetzt. Bei 0° kristallisiert das Salz aus Wasser in farblosen Nadeln von der Formel $C_{17}H_{21}O_4N.HBr + 3H_2O$ oder in großen, glasglänzenden, rhombischen Kristallen von gleicher Zusammensetzung. Das Salz verwittert bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch, schmilzt wasserfrei bei 181° und ist optisch inaktiv. Beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge wird Atroxin in Oscin und Atropasäure gespalten. Zum Schluß teilt Verfasser einige Bemerkungen über die Geschichte des Atroxins und das Vorkommen dieses Alkaloids in mehreren Handelsprodukten mit. *Min.*

Wyndham R. Dunstan und Harold Brown. Vorkommen von Hyoscyamin im indischen Hyoscyamus muticus[1]). — Zur Darstellung des Alkaloids wurden die zerkleinerten, lufttrockenen Blätter und Zweige mit kaltem Alkohol ausgezogen, der halbfeste

[1]) Chem. Soc. J. 75, 72—77; vergl. JB. f. 1898, S. 2219.

Verdunstungsrückstand mit 0,5 proz. Salzsäure behandelt, die salzsaure Lösung zur Entfernung des Chlorophylls mit wenig Chloroform geschüttelt, hierauf ammoniakalisch gemacht und wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Ausbeute an rohem, gummiartigem *Hyoscyamin* betrug durchschnittlich 0,1 Proz. Es wurde durch Überführen in das Golddoppelsalz gereinigt. Andere Alkaloide konnten nicht gefunden werden. Zur Darstellung im großen wird Extraktion mit kaltem Alkohol, Aufnehmen des Verdunstungsrückstandes mit Chloroform und Fällen der Chloroformlösung mit Petroläther empfohlen. Die so erhaltenen Kristalle sind nach einmaligem Umkristallisieren farblos und schmelzen bei 105°. *Fa.*

Karl Micko. Über den wirksamen Bestandteil des Cayennepfeffers[1]. — Verfasser hat schon früher[2] über den wirksamen Bestandteil von *Capricum annuum L.* berichtet. Nach der gleichen Methode hat er nun auch die Früchte von *Capricum fastigiatum Bl.* untersucht und gefunden, daß in den beiden Capricumarten derselbe scharfe Stoff, das *Capsaïcin*, $C_{18}H_{28}O_3N$, enthalten ist. Wird zu einer kleinen Probe Capsaïcin verdünnte wässerige, neutrale Eisenchloridlösung, darauf ein wenig Alkohol zugefügt, so löst sich das Capsaïcin in dem aufgenommenen Alkohol auf, und die entstandenen, in der alkoholisch-wässerigen Flüssigkeit unlöslichen Tröpfchen nehmen eine grünlichblaue Färbung an. Nach Mörbitz[3] in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit einem Körnchen Zucker versetzt, gibt das Capsaïcin nach mehrstündigem Stehen eine schön violette Lösung. Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Wasserbade gibt das Capsaïcin ein Spaltungsprodukt von ausgesprochenem basischem bezw. alkaloidischem Charakter. *Min.*

Moritz Reeb. Weitere Untersuchungen über die wirksamen Bestandteile des Goldlacks (Cheiranthus Cheiri L.)[4]. — In den Samen des Goldlacks findet sich neben Cholin und einem von M. Reeb[5] aufgefundenen starken Herzgift, dem Glucosid Cheiranthin, ein weiteres Alkaloid *Cheirinin*, $C_{18}H_{35}N_3O_{17}$, vor, das als freie Base in kleinen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 73 bis 74° kristallisiert und in kaltem Wasser und Petroläther unlöslich, in warmem Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Essigäther löslich ist. Die wässerige Lösung gibt mit Phosphorwolframsäure,

[1] Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 2, 411—412. — [2] Daselbst 1, 818; JB. f. 1898, S. 2183. — [3] Pharm. Centr.-H. 38, 583; JB. f. 1897, S. 2315. — [4] Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 43, 130—148. — [5] Daselbst 41, 302; JB. f. 1898, S. 2168.

Kaliumwismutjodid, Kaliumquecksilberjodid und Quecksilberjodid voluminöse Niederschläge. Glucose ließ sich beim Kochen mit Salzsäure nicht abspalten. In pharmakologischer Hinsicht stimmt Cheirinin in manchen Punkten mit dem Chinin überein. *Gthr.*

W. Lenz. Zur Verwendung der mikrochemischen Reagenzien in der analytischen Chemie. Zweite Mitteilung. Bestimmung des Gehaltes an Alkaloiden in Chinarinden [1]). — Verfasser beschreibt eine neue Methode zur Bestimmung des Gehaltes an Alkaloiden in Chinarinden. 10 g Rindenpulver werden in einem Kochkolben von etwa 300 ccm Inhalt mit einer Lösung von 20 g Chloralhydrat in 12,5 g Wasser durchfeuchtet, über Nacht stehen gelassen, mit 150 ccm Alkohol von 61 Gew.-Proz. und 2 g 25proz. Salzsäure versetzt, eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler im Wasserbade erhitzt, durch Glaswolle filtriert und der Rückstand durch Waschen mit warmem Weingeist von 61 Proz., dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, völlig erschöpft. In dem so behandelten Rückstande ist kein Alkaloid mehr nachweisbar. Die Lösung wird in einer Porzellanschale zur Sirupkonsistenz abgedampft und dann vorsichtig und sehr allmählich mit einigen Tropfen Salzsäure und wenig Wasser durchgearbeitet, bis die Menge des hierbei abgeschiedenen Harzes sich nicht weiter vermehrt. Die Operation ist so zu regeln, daß das Harz sich in feinen Flocken, nicht klumpig geballt, abscheidet. Die Flüssigkeit wird vom Harze abfiltriert, der Rückstand nochmals mit Salzsäure und Wasser behandelt, nochmals abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Die saure Alkaloidlösung wird im Scheidetrichter mit Natronlauge alkalisch gemacht und sogleich mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung wird mit Wasser, welchem 2 Proz. 25proz. Salzsäure zugesetzt sind, von ihrem Alkaloidgehalte befreit, die alkalisch gemachte wässerige Lösung mit Äther extrahiert, der Ätherrückstand bei 100° getrocknet und gewogen. Nach diesem Verfahren wurden im Mittel 6,85 Proz. Alkaloide erhalten. Die abgeschiedenen Alkaloide sind bei diesem Verfahren wesentlich reiner als bei irgend einem der geprüften anderen Verfahren. Die Versuche des Verfassers zeigen, daß das Verfahren des Arzneibuches wissenschaftlich unbrauchbar ist. Nach Hielbig [2]) und Meyer [3]) erhält man die höchsten Werte für genannte Alkaloide, doch sind die gewonnenen Alkaloide mehr oder minder erheblich

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 141—154; vergl. die erste Mitteilung daselbst 33, 193; JB. f. 1894, S. 2719. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 20, 144; JB. f. 1880, S. 1211. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 22, 292; JB. f. 1882, S. 1312.

unrein. Das Verfahren nach Haubensach-Keller[1]) und das oben beschriebene Chloralverfahren geben fast übereinstimmende Werte. Die nach Haubensach-Keller abgeschiedenen Alkaloide enthalten jedoch noch über 3 Proz. wachsartige indifferente Körper und dann setzt das Verfahren feinstes Pulver voraus. *Min.*

Zd. H. Skraup. Isomerien in der Cinchoningruppe[2]). — Im Laufe der letzten Jahre sind aus dem Cinchonin 15 mit ihm isomere Alkaloide dadurch dargestellt worden, daß es mit starken Säuren erhitzt oder mit Halogenwasserstoff additionell verbunden und dieser dann wieder abgespalten worden ist. Von diesen 15 Basen sind, wie Verfasser in der vorliegenden Abhandlung zeigt, das α- und β-Isocinchonin von Hesse (Cinchonilin und Cinchonigin von Jungfleisch und Léger), das δ-Cinchonin von Jungfleisch und Léger, das ε-Cinchonin und Tautocinchonin von v. Cordier voneinander und vom Cinchonin bestimmt verschieden und als selbständige Individuen aufrecht zu halten. Das Apocinchonin, sowie das Apoiso- und das Isoapocinchonin von Hesse fallen aber mit dem Allocinchonin (früher Pseudocinchonin) von Lippmann und Fleißner zusammen, welches das sechste, mit dem Cinchonin das siebente Isomere ist. Das Pseudocinchonin von Hesse ist, wie v. Arlt[3]) festgestellt hat, überhaupt kein Isomeres des Cinchonins, sondern mit Cinchotin (Hydrocinchonin von Hesse) identisch, welches bekanntlich dem käuflichen Cinchonin stets beigemischt ist. Wahrscheinlich gilt dies auch vom Cinchonifin von Jungfleisch und Léger. Das Diapocinchonin von Hesse ist ein Gemisch verschiedener Basen, in welchen α- und β-Isocinchonin mit Bestimmtheit nachgewiesen werden konnten. Das Homocinchonin von Hesse ist im wesentlichen Cinchonin. Das β- und γ-Cinchonin von Pum hat Verfasser nicht erhalten, sondern dafür Allocinchonin. Wahrscheinlich sind die von Pum beschriebenen Basen Gemische von Cinchonin und einer zweiten, bisher nicht beschriebenen Base gewesen, welche neben Allocinchonin entsteht. Dieses neue Isomere des Cinchonins wird Verfasser später beschreiben. Das Dicinchonin, welches Hesse aus den Mutterlaugen von der Fabrikation des Chininsulfats abgeschieden hat, könnte α-Isocinchonin sein. In der folgenden Tabelle sind die Daten gesammelt, welche zur Erkennung des α- und β-Isocinchonins, des δ- und ε-Cinchonins am wichtigsten sind:

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 33, 490; JB. f. 1894, S. 2738. — [2]) Monatsh. Chem. 20, 571—584; Wien. Akad. Ber. 108, 329—342. — [3]) Dieser JB., S. 2135.

	α-Isocinchonin	β-Isocinchonin	δ-Cinchonin	ε-Cinchonin
Schmelzpunkt	127°	127°	151°	150°
Löslichkeit in Alhohol .	sehr leicht	sehr leicht	sehr leicht	sehr leicht
Löslichkeit in Äther . .	leicht	leicht	schwer	schwer
In Wasser ist das Chlorhydrat (Base + H Cl)	leicht löslich	schwer löslich	schwer löslich	schwer löslich
In Wasser ist das Jodhydrat (Base + 2 H J)	sehr schw. löslich	sehr leicht löslich	—	—
$[\alpha]_D$ in Alkohol für $p = 3$, $t = 20°$	+ 53°	— 60°	+ 125°	+ 58°

Hydrochlorcinchonin. Hesse unterscheidet vier nach der Formel $C_{19}H_{23}ON_2Cl$ und teils direkt, teils indirekt aus Cinchonin darstellbare Verbindungen, nämlich das Hydrochlorcinchonin, Hydrochlorapocinchonin, Hydrochlorapoisocinchonin und das Hydrochlor-α-isocinchonin. Verfasser zeigt, daß die ersten drei Verbindungen untereinander identisch sind und schlägt vor, für dieselben den kürzesten Namen, das ist Hydrochlorcinchonin, zu gebrauchen. Die vierte Verbindung ist in Schmelzpunkt, Drehungsvermögen u. s. w. von den erstgenannten drei Körpern verschieden. *Min.*

Zd. H. Skraup. Über Umlagerungen: Die Umwandlung des Cinchonins in α-Isocinchonin[1]). — Verfasser hat früher[2]) die Vermutung ausgesprochen, daß die Umwandlung des Cinchonins in isomere Verbindungen beim Erhitzen mit starken Säuren in ähnlicher Weise erfolge, wie die von Maleïnsäure in Fumarsäure unter ähnlichen Bedingungen, d. h., daß die Umlagerung abhängig ist von einer parallel laufenden zweiten chemischen Veränderung der ursprünglichen Substanz. Die genauere Untersuchung dieser Reaktionen hat in der Tat gezeigt, daß für den Übergang von *Cinchonin* in *α-Isocinchonin*, der messend verfolgt werden konnte, die erwähnte Voraussetzung zutrifft. Die Umlagerung des Cinchonins verläuft in mancher Beziehung einfacher, als nach den bekannten Angaben anzunehmen war. Erstlich sind von den 15 bis jetzt beschriebenen Isomeren des Cinchonins etwa die Hälfte keine chemischen Individuen[3]). Zweitens hat sich herausgestellt, daß die Isomerisierung des Cinchonins nicht bloß durch Schwefelsäure und Salzsäure, sondern auch durch Brom- und

[1]) Monatsh. Chem. 20, 585—616; Wien. Akad. Ber. 108, 358—389. — [2]) Monatsh. Chem. 18, 411; JB. f. 1897, S. 2327. — [3]) Vergl. vorstehendes Referat.

Jodwasserstoffsäure erfolgt und durch die Halogenwasserstoffsäuren nicht nur bei höherer Temperatur, sondern auch bei niedriger, und daß, während bei höherer Temperatur gleichzeitig verschiedene isomere Basen entstehen, bei niedriger Temperatur nur α-Isocinchonin gebildet wird. Worin der Übergang von Cinchonin in α-Isocinchonin besteht, bleibt vorläufig unentschieden, da die Konstitution beider Basen nicht sichergestellt ist. Die des α-Isocinchonins kann aber von der des Cinchonins nicht wesentlich verschieden sein. Denn durch Addition von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure geht es in Verbindungen über, welche mit jenen identisch sind, die das Cinchonin gibt, und verhält sich auch bei vielen anderen Reaktionen dem letzteren gleichfalls sehr ähnlich. Wahrscheinlich ist diese Isomerie räumlich zu erklären. In der Lösung von Cinchonin in starken Halogenwasserstoffsäuren verlaufen zwei Reaktionen immer gleichzeitig: die Addition von Halogenwasserstoff und die Umlagerung in α-Isocinchonin. Beide Reaktionen werden durch steigende Konzentration der Säure und durch Temperaturerhöhung derart beschleunigt, daß die Mengen von Cinchonin, die in gleicher Zeit in das α-Isocinchonin bezw. in das Additionsprodukt verwandelt werden, in einem ganz bestimmten, von der Konzentration und Temperatur unabhängigen Verhältnisse („Umwandlungsverhältnis“) stehen. Die Geschwindigkeit der Addition ist bei der Jodwasserstoffsäure am größten, bei der Salzsäure am kleinsten. Die für zehnfach normale Säuren und 25° aus den in der ersten Minute in das Additionsprodukt umgewandelten Cinchoninmengen berechneten Anfangsgeschwindigkeiten bei der Jod-, Brom- und Chlorwasserstoffsäure stehen in dem abgerundeten Verhältnis von 200000 : 400 : 1, so daß die Bromwasserstoffsäure 400 mal, die Jodwasserstoffsäure gar 200000 mal so rasch addiert wird, wie die Salzsäure. Auch die Geschwindigkeit der Umlagerung ist bei der Jodwasserstoffsäure am größten, bei der Salzsäure am kleinsten; das Umwandlungsverhältnis ist aber für jede Säure ein anderes. Dieses Verhältnis wurde für die Salzsäure mit 1 : 0,8, für die Bromwasserstoffsäure mit 1 : 3 und für die Jodwasserstoffsäure mit 1 : 8 gefunden. Das Umwandlungsverhältnis ist lediglich von der chemischen Natur der in Reaktion tretenden Stoffe abhängig, da es für jede Säure auch gültig bleibt, wenn die Dauer der Einwirkung, die Konzentration der Säure oder die Temperatur geändert wird. Das Additionsprodukt ist nicht eine Zwischenform von Cinchonin und α-Isocinchonin, wie Wislicenus die Brombernsteinsäure als Zwischenform von Maleïnsäure und Fumarsäure auffaßt. Dies geht daraus hervor, daß gerade bei Konzentrationen der Halogen-

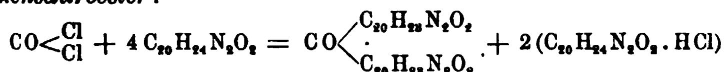
wasserstoffsäuren und Temperaturen, bei welchen α-Isocinchonin aus Cinchonin in sehr erheblichen Mengen entsteht, das Additionsprodukt von den Säuren vollständig unverändert bleibt, also nachweislich zur Bildung von α-Isocinchonin unfähig ist. Die Umwandlung des Cinchonins in α-Isocinchonin ist also keine indirekte, sondern eine direkte. Die Umwandlung kann aber nicht auf die Wirkung von Ionen zurückgeführt werden, und zwar aus folgenden Gründen. Erstlich liegt kein Grund vor, für 10- bis 14fach normale Chlor- bezw. Brom- und Jodwasserstoffsäure einen so verschiedenen Grad der elektrolytischen Dissoziation oder Reibung anzunehmen, als notwendig wäre, um die bei gleicher Konzentration und Zeit so sehr verschiedenen Mengen von α-Isocinchonin zu erklären, welche die drei Säuren bilden. Ferner müßte, wenn letztere Umwandlung wirklich nur auf einer Säurewirkung beruhen würde, 14fach normale Salpetersäure, deren Leitungsvermögen fast genau so groß ist, wie das von 14fach normaler Salzsäure, das Cinchonin mit ungefähr derselben Leichtigkeit in α-Isocinchonin verwandeln, wie diese, während die Salpetersäure die Umwandlung überhaupt nicht bewirkt. Nach Verfasser ist es wahrscheinlicher, daß die additionelle Reaktion bezw. die Energieänderung, welche diese mit sich bringt, sekundär die Umlagerung des Cinchonins in α-Isocinchonin bewirkt. Bezüglich des experimentellen Teiles, in welchem Verfasser die ausgeführten Versuche ausführlich beschreibt, vergl. das Original. Das *Cinchoninbinitrat*, $C_{19}H_{22}ON_2(HNO_3)_2$, bildet gut ausgebildete Prismen und ist in Wasser und Alkohol in der Kälte ziemlich schwer, in der Hitze leicht löslich. *Min.*

F. v. Arlt. Über Pseudocinchonin und das Verhalten von Hydrochlorcinchonin [1]. — In der vorliegenden Abhandlung zeigt Verfasser, daß das Pseudocinchonin von Hesse [2]) kein Isomeres des Cinchonins, sondern mit Cinchotin identisch ist und daß, je nachdem die Wiederabspaltung der Salzsäure aus Hydrochlorcinchonin mit Silbernitrat oder Kalilauge erfolgt, zwar dieselben Basen, aber in einem anderen Gewichtsverhältnis entstehen. *Pseudocinchonin = Cinchotin.* Die aus dem rohen Pseudocinchonin erhaltene und durch Kochen mit alkoholischem Kali und durch Umkristallisieren des Chlorhydrats gereinigte Base erwies sich der Hauptsache nach als Cinchotin. Sie bildet feine, weiße Nadeln vom Schmelzp. 265 bis 267,5°, welche in kaltem Alkohol sehr, in

[1]) Monatsh. Chem. 20, 425—449; Wien. Akad. Ber. 108, 159—183. — [2]) Ann. Chem. 276, 92 u. 106; JB. f. 1893, S. 1622.

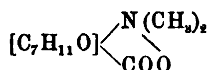
heißem weniger schwer löslich sind. Das neutrale Chlorhydrat, $C_{19}H_{24}ON_2 . HCl + 2H_2O$ (identisch mit Cinchotinchlorhydrat), kristallisiert aus Wasser in feinen, glänzend weißen Nadeln vom Schmelzp. 216,5°. Das Jodhydrat, $C_{19}H_{24}ON_2 . HJ + H_2O$, wird aus Wasser in dichten Büscheln weißer, spröder Nadeln erhalten und schmilzt bei 127° unter starkem Schäumen. Das *Dijodhydrat*, $C_{19}H_{24}ON_2(JH)_2$, kristallisiert aus 50proz. Alkohol in hellgelben, rhombischen, dicken Kristallplatten oder in kleinen Prismen, schmilzt bei 258,5 bis 259° unter starker Zersetzung und ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem leicht löslich. Beide Jodhydrate sind mit den entsprechenden Salzen des Cinchotins identisch. *Jodmethylcinchotin*, $C_{19}H_{24}ON_2 . CH_3J$, kristallisiert aus Methylalkohol in harten, weißen Nadeln oder Prismen vom Schmelzp. 244 bis 246°, ist sehr leicht löslich in 50proz. Äthylalkohol, leicht in heißem Alkohol oder Wasser. *Jodwasserstoffsaures Cinchotinmethyljodid*, $C_{19}H_{24}ON_2(CH_3J) . (HJ)$, wird durch Erhitzen von Cinchotinjodhydrat mit Jodmethyl, Methylalkohol und Chloroform auf dem Wasserbade erhalten; es bildet harte, derbe, gelbe Prismen, schmilzt bei 227 bis 229° unter Zersetzung und Schäumen, ist in Wasser, sowie 50proz. Alkohol leicht, in absolutem Alkohol sehr schwer löslich und kristallisiert aus Methylalkohol wasserfrei, aus Wasser mit $^1/_2$ Mol. Kristallwasser. Es gelang nicht, aus diesem Jodhydrat durch Abspaltung der Jodwasserstoffsäure das Cinchotinmethyljodid darzustellen. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure liefert das Cinchotin ebenso wie Cinchonin Ameisensäure; es gelang nicht, aus dem Oxydationsprodukt das Cinchotenin zu isolieren. Neben Pseudocinchonin (Cinchotin) entstehen bei der Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Cinchonin die folgenden Basen: Allocinchonin, δ-Cinchonin, α-Isocinchonin und β-Isocinchonin. — *Wiederabspaltung von Salzsäure aus dem Hydrochlorcinchonin.* Bei der Spaltung mit Ätzkali entsteht weniger ätherschwerlösliche Base, als bei der Spaltung mit Silbernitrat; jedoch erhält man im ersteren Falle ein Gemisch von Allocinchonin mit nicht unerheblichen Mengen einer höher schmelzenden Base (weiße, ganz feine Nädelchen vom Schmelzp. 246°, $[\alpha]_D = +215,51°$, Sulfat, $(C_{19}H_{22}ON_2)_2 H_2SO_4 + 2H_2O$, derbe, verzerrte Prismen), die vielleicht Tautocinchonin ist, im zweiten Falle fast nur Allocinchonin. Von der in Äther leicht löslichen Base erhält man bei der Kalispaltung gegen 80 Proz., bei der Silbernitratspaltung aber viel weniger. Bei der Kalispaltung sind von den ätherlöslichen Basen etwa 44 Proz., bei der Silbernitratspaltung etwa 28 Proz. α-Isocinchonin. *Min.*

Vereinigte Chininfabriken, Zimmer u. Co., G. m. b. H., in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Dichininkohlensäureester. [D. R.-P. Nr. 105667][1]). — Verwendet man bei der nach Patent Nr. 90848[2]) durchgeführten Einwirkung von Phosgen auf Chinin Pyridin oder Chloroform als Lösungsmittel, so wird bei entsprechenden Mengenverhältnissen auch das zweite Cl-Atom des Phosgens durch den Chininrest ersetzt. Es entsteht *Dichininkohlensäureester:*



In analoger Weise kann man aus Cinchonidin den *Dicinchonidinkohlensäureester* erhalten. *Sd.*

Richard Willstätter. Über einige Derivate des Ecgonins[3]). — Gelegentlich seiner Versuche über die Lactonbildung bei Verbindungen der Ecgoninreihe[4]) hat Verfasser einige neue Ecgoninabkömmlinge dargestellt. Das *Ecgoninäthylesterjodmethylat*, $C_{12}H_{22}O_3NJ$, kristallisiert in Nadeln vom Schmelzp. 187°. Das *Golddoppelsalz des Ecgoninäthylesterchlormethylats*, $C_{12}H_{22}O_3NCl_4Au$, bildet in Wasser schwer lösliche Prismen vom Schmelzp. 176 bis 177°. Das *Ecgoninjodmethylat*, $C_{10}H_{18}O_3NJ$, entsteht durch Lösen des Ecgoninmethylbetaïns (s. u.) in konzentrierter Jodwasserstoffsäure und kristallisiert aus Sprit in Prismen vom Schmelzp. 238 bis 239°. Das *Golddoppelsalz des Ecgoninchlormethylats*, $C_{10}H_{18}O_3NCl_4Au + H_2O$, bildet dünne, flimmernde Spieße und Blättchen und schmilzt bei 214 bis 217° unter Zersetzung. Das *Methylbetaïn des Ecgonins:*



entsteht durch Digerieren von Ecgoninäthylesterjodmethylat mit frisch gefälltem Silberoxyd; es kristallisiert aus Sprit in feinen, farblosen Prismen vom Schmelzp. 278° unter Zersetzung und ist spielend löslich in Wasser, sehr schwer in siedendem Alkohol, unlöslich in Äther. *Dihydroxyanhydroecgoninmethylesterjodmethylat*, $C_{10}H_{17}O_4N.CH_3J$, bildet sich aus dem Methylester und Jodmethyl in Chloroformlösung bei gewöhnlicher Temperatur; es ist in Wasser äußerst leicht löslich, kristallisiert aus Alkohol in vierseitigen Prismen, aus Methylalkohol in sechsseitigen Tafeln und schmilzt bei 205 bis 206° unter Zersetzung; sehr beständig gegen Alkalien.

[1]) Patentbl. 20, 916. — [2]) Vergl. JB. f. 1897, S. 2325. — [3]) Ber. 32, 1635—1641. — [4]) Verhandl. d. Ges. deutsch. Naturf. u. Ärzte, 70. Vers. (Düsseldorf 1898). Leipzig 1899, S. 108; vergl. auch JB. f. 1898, S. 2211 ff. u. 2235 ff.

Dihydroxyanhydroecgoninjodmethylat, $C_9H_{15}O_4N . CH_3J$, aus dem Methylbetaïn des Dihydroxyanhydroecgonins mit Jodwasserstoffsäure dargestellt, bildet achtseitige und rechteckige Täfelchen, ist in Wasser spielend leicht, in Alkohol auch in der Wärme schwer löslich und zersetzt sich bei 255°; sehr beständig gegen Alkalien; *Methylbetaïn des Dihydroxyanhydroecgonins*, $C_{10}H_{17}O_4N$, auf analoge Weise wie das Ecgoninmethylbetaïn dargestellt, ist in Wasser sehr leicht, in siedendem Alkohol sehr schwer löslich, kristallisiert aus Sprit in trapezförmigen Tafeln und in tetragonalen Pyramiden und zersetzt sich unscharf zwischen 260 und 270°. — Die Existenz stereoisomerer Formen der Δ'-Cykloheptencarbonsäure[1]) hält Verfasser für unwahrscheinlich. Am Schluß der Arbeit werden die bei der Ermittelung der Dissoziationskonstante der Δ'-Cykloheptencarbonsäure, δ-Cykloheptatriencarbonsäure und der γ-Cykloheptatriencarbonsäure gefundenen Werte mitgeteilt. *Min.*

George L. Schäfer. Eine neue Prüfungsmethode für Cocaïn[2]). — 0,05 g *salzsaures Cocaïn* werden in 20 ccm destillierten Wassers gelöst und diese Lösung bei 15° mit 5 ccm einer 3 proz. Chromsäurelösung und 5 ccm einer 10 proz. Salzsäure gemischt. Bei reinem Cocaïn bleibt die Lösung klar, bei Gegenwart anderer Cocabasen tritt eine Trübung ein. *Fa.*

George L. Schäfer. Die Chromatprobe für Cocaïn[3]). — Verfasser verteidigt die von ihm[4]) vorgeschlagene Chromatprobe gegen verschiedene Einwände. *Fa.*

A. J. Cownley. Die Chromatprobe für Cocaïn[5]). — Die von Schäfer vorgeschlagene, übrigens nicht neue Cocaïnprobe[6]) ist für Handelsware zu scharf, sie wird nur von synthetisch dargestellten Präparaten bestanden. Die Probe mit Ammoniak nach Mac Lagan[7]) genügt. *Fa.*

B. H. Paul und A. J. Cownley. Salzsaures Cocaïn[8]). — Löst man 0,0112 g *salzsaures Cocaïn*, entsprechend 0,010 g der freien Base, in 13 ccm Wasser und setzt einen Tropfen Ammoniakflüssigkeit (0,960) hinzu, so entsteht nach fünf Minuten ein kristallinischer Niederschlag (Probe nach Mac Lagan). Der Niederschlag besteht aber nicht, wie behauptet wurde, aus einem *Isomeren* des *Äthylbenzoylecgonins*, sondern aus reinem *Cocaïn.* Die Existenz des obigen Isomeren erscheint überhaupt zweifelhaft. Nimmt man

---

[1]) Vergl. Buchner, Ber. 32, 705. — [2]) Pharm. J. 62, 336. — [3]) Daselbst 63, 66; Amer. Chem. Soc. J. 21, 936—938. — [4]) Vergl. das vorangehende Referat. — [5]) Pharm. J. 62, 336; 63, 66. — [6]) Vergl. die vorangehenden Referate. — [7]) Vergl. das folgende Referat. — [8]) Pharm. J. 62, 524—525.

bei dem obigen Versuche anstatt 13 15 ccm Wasser, so bleibt die Lösung klar. Die Löslichkeit des Cocaïns ist also unter den bei der obigen Probe herrschenden Verhältnissen nicht, wie seither angenommen wurde, 1:704, sondern ungefähr 1:1500. *Fa.*

E. Merck. Kritische Bemerkungen zu den neuerdings vorgeschlagenen Methoden der Cocaïnprüfung[1]. — Der Verfasser zweifelt die Brauchbarkeit der Schäferschen Cocaïnprobe[2]) an, da diese von der Konzentration der zur Verwendung gelangenden Salzsäure und dem Alter der Chromsäurelösung sehr abhängig sei. Die Behauptung Fr. Günthers[3]), die MacLagansche Probe werde durch eine beigemengte Base vom Schmelzp. 110 bis 111° bedingt, wird dadurch widerlegt, daß die mit Ammoniak partiell gefällte Cocaïnchlorhydratlösung nach der Filtration mit Äther ausgeschüttelt und die wieder gewonnene Base als Chlorhydrat nach Mac Lagan geprüft wurde. Obgleich nach Günther die schwer lösliche Base zum größten Teil entfernt sein müßte, gab das Präparat die kristallinische Ausscheidung nach MacLagan besonders schön. Für freies *Cocaïn* findet Verfasser den scheinbaren Löslichkeitskoeffizienten 1:1340, den wahren 1:2590, Zahlen, mit denen früher gefundene Werte (Niemann, Günther: 1:704, Paul: 1300) nur zum Teil übereinstimmen. *Gthr.*

C. F. Böhringer u. Söhne. Über die Ammoniakprobe des Cocainum hydrochloricum nach MacLagan[4]). — Die Arbeit wendet sich gegen Fr. Günther[5]), welcher den großen Wert der MacLaganschen Probe zur Prüfung der Reinheit des *Cocaïns* bestreitet und die Behauptung aufgestellt hat, daß ein aufs sorgfältigste gereinigtes, von Nebenalkaloiden befreites und physiologisch normal wirkendes Cocaïn die MacLagansche Probe nicht zeige, während ein mit geringen Mengen einer von ihm neu aufgefundenen Base vom Schmelzp. 111° versetztes Cocaïn die Probe halte. Auf Grund sorgfältiger Untersuchungen stellten die Verfasser fest, daß sowohl das aus Cocablättern, als auch das synthetisch gewonnene und aufs sorgfältigste gereinigte Cocaïn die Mac Lagansche Probe mit ausgezeichneter Schärfe geben. Eine Base vom Schmelzp. 111° ist in den zur Untersuchung verwendeten Cocablättern nicht aufgefunden worden. *Gthr.*

Vereinigte Chininfabriken, Zimmer u. Co. Zur Cocaïnprüfung[6]). — Die Arbeit stellt experimentell fest, daß aus den

[1]) Pharm. Zeitg. 44, 367. — [2]) Daselbst, S. 286; vergl. die vorangehenden Referate. — [3]) Ber. deutsch. pharm. Ges. 1899, S. 2; vergl. auch JB. f. 1898, S. 2235. — [4]) Pharm. Centr.-H. 40, 393—396. — [5]) Daselbst 39, 383; vergl. auch JB. f. 1898, S. 2235. — [6]) Pharm. Zeitg. 44, 583.

Mutterlaugen des handelsüblichen Cocaïnhydrochlorids eine Base vom Schmelzp. 110 bis 111° nicht gewonnen werden kann. Diese von Fr. Günther[1]) beschriebene Base soll ein Isomeres des Cocäthylins darstellen und die Ursache der kristallinischen Ausscheidung bei der MacLaganschen Reaktion sein. Die letztere tritt nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit jedoch um so rascher und schöner auf, je reiner das *Cocaïn* ist, und gewährleistet die Lieferung eines reinen, von dem giftigen Isatropylcocaïn freien Cocaïns. Zur Prüfung ist die Günthersche Modifikation der MacLaganschen Probe durchaus ungeeignet[2]). *Gthr.*

E. Merck. Über die Haltbarkeit wässeriger Lösungen von salzsaurem Tropacocaïn und salzsaurem Cocaïn[3]). — 3proz. neutrale Lösungen salzsauren *Tropacocaïns* halten sich anscheinend beliebig lange unzersetzt (Versuchszeit anderthalb Jahre). Bei einstündigem heftigem Sieden 10proz. Lösungen bleibt Tropacocaïn unverändert, erst nach zweistündigem Kochen machte sich eine ganz geringe Zersetzung geltend. Salzsaures *Cocaïn* erwies sich weniger widerstandsfähig. *Gthr.*

G. L. Schaefer. Cocaïnidin, ein neues Cocaalkaloid[4]). — *Cocaïnidin* nennt der Verfasser eine neue Base, die in fast allen Handelssorten des Cocaïns enthalten sein soll. Sie ist dem Cocaïn sehr ähnlich, schmilzt aber höher als dieses und löst sich schwerer in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, während ihre Salze in Wasser und Alkohol leicht löslich sein sollen. Zur Prüfung des Cocaïns empfiehlt der Verfasser 0,05 g Cocaïnchlorhydrat in 20 ccm Wasser zu lösen und nacheinander 5 ccm einer 3proz. Chromsäurelösung und 5 ccm 10proz. Salzsäure hinzuzufügen. Die Mischung bleibt bei reinem Cocaïn klar, bei Anwesenheit von Nebenbasen entsteht ein orangefarbiger Niederschlag. — Nach Squire[5]) geben alle sogenannten reinen Cocaïnproben, ebenso Cocaïnidin, diese Reaktion, während die MacLagansche Reaktion bei letzterem nicht eintritt. Deshalb kann diese Base vom Schmelzp. 94° mit der von Fr. Günther[6]) im Cocaïn entdeckten Base vom Schmelzp. 110 bis 111° nicht identisch sein. *Gthr.*

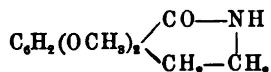
Franz Musset. Zum Nachweis von Mutterkorn im Mehl[7]). — Zum quantitativen Nachweis des *Mutterkorns* im Mehl bestimmt der Verfasser den *Cornutingehalt* und rechnet diesen nach

[1]) Ber. deutsch. pharm. Ges. 1899, S. 2. — [2]) Vergl. JB. f. 1898, S. 2235. — [3]) E. Merck, Geschäftsbericht f. 1898, S. 23—24. — [4]) Americ. Drugg. 1899, S. 191; Ref. Pharm. Zeitg. 44, 286. — [5]) Chem. and Drugg. 1899, S. 641. — [6]) Ber. deutsch. pharm. Ges. 1899, S. 2. — [7]) Pharm. Centr.-H. 40, 353—355.

dem Verhältnis 0,2:100 auf vollwertiges Mutterkorn um. Das zu prüfende Mehl wird mit einem Schälchen Ammoniak zwei Stunden lang unter eine Glasglocke gebracht und mit Äther perkoliert. Die Perkolate werden mit 0,5 proz. Salzsäure ausgeschüttelt, die sauren Lösungen mit Ammoniak alkalisch gemacht, wieder mit Äther ausgeschüttelt und dies so oft wiederholt, bis die wässerige Flüssigkeit nach dem Ansäuern auf Zusatz von Kaliumquecksilberjodid klar bleibt. Nach dem Verdampfen des Äthers entsteht beim Übergießen des Rückstandes mit fünf Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und einer Spur Eisenchlorid noch bei Anwesenheit von 0,1 mg Cornutin eine sehr deutliche Reaktion. Zum quantitativen Nachweis wird die ätherische Lösung mit Salzsäure ausgeschüttelt, die saure Lösung auf ein bestimmtes Volumen gebracht und drei Tropfen Kaliumquecksilberjodidlösung hinzugefügt. Entsteht eine starke Trübung, so bereitet man sich mit einer frisch bereiteten Cornutinlösung Vergleichslösungen und versetzt diese unter genau denselben Bedingungen mit dem gleichen Reagens. Auf diese Weise lassen sich durch Vergleich der Trübungen geringe Cornutinmengen sehr genau bestimmen. Zweckmäßig geht dem chemischen Nachweise eine mikroskopische Untersuchung des Mehles auf das Vorhandensein von Mutterkorn voraus. *Gthr.*

Franz Musset. Zur Cornutinbestimmung[1]). — Bei der *Cornutinbestimmung* erhält man die richtigsten Resultate, wenn man die nach Keller[2]) erhaltene, trübe, saure Lösung ausschüttelt, den Äther im Kölbchen verdampft und nach dem Wägen desselben so lange mit stündlich zu wechselnder kalter, 0,5 proz. Salzsäure auszieht, bis die abgegossene Flüssigkeit mit Kaliumquecksilberjodid nicht mehr reagiert, wieder trocknet und wägt. Der Verlust ist Cornutin. Alle Bestimmungen müssen wegen der leichten Zersetzlichkeit der Cornutinlösungen schnell ausgeführt werden. *Gthr.*

James J. Dobbie und Alexander Lauder. Corydalin. Teil VI[3]). — Zur vorteilhaften Darstellung von *Corydaldin*[4]):

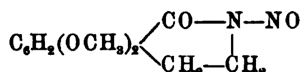


durch Oxydation von *Corydalin* mit Kaliumpermanganat wird eine genaue Vorschrift gegeben. Ausbeute 4 bis 5 Proz., Schmelzp. 175°.

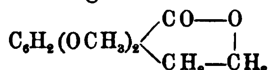
---

[1]) Pharm. Centr.-H. 40, 396. — [2]) Daselbst 38, 35; JB. f. 1897, S. 2350. — [3]) Chem. Soc. J. 75, 670—679. — [4]) Vergl. Dobbie u. Lauder, JB. f. 1895, S. 2195.

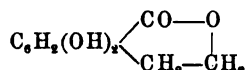
Fügt man zu der salzsauren Lösung des Corydaldins eine Lösung von Natriumnitrit, so entsteht ein *Nitrosoderivat:*



in Form einer gelben, kristallinischen Substanz vom Schmelzp. 185°, unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Äther und heißem Wasser, aus Alkohol in schönen, gelben Nadeln kristallisierend. Beim Erwärmen mit Natronlauge spaltet es den Stickstoff ab, und aus der angesäuerten Lösung kristallisiert das *Anhydrid:*



in langen, dünnen, prismatischen Kristallen vom Schmelzp. 138 bis 139°, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, unlöslich in Petroläther. Mit Salzsäure im Rohr auf 147 bis 153° erhitzt, gibt es in geringer Ausbeute einen Körper, welcher aus Alkohol kleine, dünne Kristalle vom Schmelzp. 232° bildet und wahrscheinlich identisch ist mit dem von Perkin[1]) aus Berberin dargestellten *Oxyäthylbrenzcatechincarbonsäurelacton:*



Bei der Oxydation mit Permanganat liefert das Anhydrid *m-Hemipinsäure*[2]). Letztere entsteht auch schon bei der Oxydation des Corydalins; eine früher[3]) als *Corydalinsäure* bezeichnete Substanz erwies sich bei näherer Untersuchung als *m-hemipinsaures Ammonium.* Außerdem ließ sich unter den Oxydationsprodukten auch noch *Hemipinsäure* nachweisen. *Fa.*

H. Pommerehne. Über das Damascenin, ein Bestandteil der Samen von Nigella Damascena L. (Vorläufige Mitteilung)[4]). — Verfasser hat das von A. Schneider[5]) in den Samen von *Nigella Damascena* aufgefundene *Damascenin* aufs neue untersucht. Da das Damascenin nur in der Samenschale enthalten ist, so verwendete Verfasser bei der Darstellung der Base die Samen im ganzen Zustande. Die mit einem Gemisch aus 1 Tl. Salzsäure (25 Proz.) und 3 Tln. Wasser übergossenen Samen wurden während vier Tagen unter Ergänzung der verdunsteten Flüssigkeit auf 40 bis 50° erwärmt und die mit Soda alkalisch gemachten Auszüge mit Petroläther ausgeschüttelt. Der prachtvoll blau fluorescierenden

---

[1]) JB. f. 1890, S. 2082. — [2]) Vergl. Goldschmiedt u. Ostersetzer, JB. f. 1888, S. 2260f. — [3]) JB. f. 1894, S. 1900. — [4]) Arch. Pharm. 237, 475—480. — [5]) Inaug.-Diss. Erlangen 1890; JB. f. 1890, S. 2091f.

Petrolätherlösung wurde das Damascenin wieder durch Schütteln mit Salzsäure (1 Tl. HCl 25 proz. + 2 Tle. H_2O) entzogen. Die filtrierte, salzsaure Lösung wurde bei ganz mäßiger Wärme (etwa 40°) bis zur beginnenden Kristallisation konzentriert. Bei ruhigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur kristallisiert dann das salzsaure Damascenin in schönen Nadeln aus, welche zur weiteren Reinigung aus warmem, salzsäurehaltigem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert wurden. Aus 18 kg Samen erhielt Verfasser etwa 110 g reines salzsaures Salz. Damasceninplatinchlorid, $(C_{10}H_{15}O_3N.HCl)_2PtCl_4$, kristallisiert wasserfrei, bildet kleine, harte Prismen und schmilzt unscharf bei 194 bis 198° (Schneider gibt den Schmelzp. 165° an). Das Goldsalz zersetzt sich leicht unter Abscheidung von metallischem Gold. Das Damascenin enthält zwei Methoxylgruppen. *Min.*

Felix B. Ahrens. Staphisagroin, ein neues Alkaloid[1]). — In den Rückständen von der Fabrikation der Alkaloide von Delphinium Staphisagria hat Verfasser ein neues Alkaloid, das *Staphisagroin*, $C_{20}H_{24}O_4N$, gefunden. Zur Isolierung desselben wird das Gemisch der Rohalkaloide mit Chloroform geschüttelt, welches das Delphinin, Delphinoidin, Delphisin und das Staphisagrin aufnimmt, während das Staphisagroin ungelöst bleibt. Amorphes, weißes Pulver mit schwachem gelblichen Stich. Schmelzp. 275 bis 277°. Fast unlöslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, leicht löslich in verdünnter Salzsäure. Das Pikrat, $C_{20}H_{24}O_4N.C_6H_3O_7N_3$, stellt ein lichtgelbes Pulver dar, ist in kochendem, absolutem Alkohol sehr schwer löslich und schmilzt bei 215 bis 216° unter Zersetzung. Das Golddoppelsalz, $C_{20}H_{24}O_4N.HCl.AuCl_3$, ist ein amorpher, mattgelber Niederschlag, fast unlöslich und bis 275° unschmelzbar. Das Platindoppelsalz, $(C_{20}H_{24}O_4N.HCl)_2PtCl_4 + 7H_2O$, ist ein hellgelbes, amorphes Pulver, welches bei 275° nicht schmilzt. Das wasserfreie Salz nimmt beim Stehen an der Luft wieder 3 Mol. Kristallwasser auf. Wird das Platinsalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so erhält man eine neue Base, das *Staphisagroidin*, $C_{20}H_{20}O_2N$, welche ein bräunliches Pulver vom Schmelzp. 185° darstellt und ein amorphes Goldsalz liefert. Das Staphisagroin gibt keine von den Farbenreaktionen, durch welche die schon bekannten Delphiniumalkaloide ausgezeichnet sind. *Min.*

Felix B. Ahrens. Über Staphisagroin und Staphisagroidin. (Berichtigung)[2]). — In der ersten Mitteilung[3]) sind durch einen

[1]) Ber. 32, 1581—1584. — [2]) Daselbst, S. 1669—1670. — [3]) Daselbst, S. 1581; vergl. vorstehendes Referat.

Rechenfehler die Formeln für das Staphisagroin und seine Salze unzutreffend aufgeführt worden. Die Zusammensetzung des *Staphisagroins* entspricht der Formel $C_{40} H_{46} O_7 N_2$. Das *Staphisagroidin* entsteht nach der Gleichung: $C_{40}H_{46}O_7N_2 - 3 H_2O = C_{40}H_{40}O_4N_2$.
Min.

H. M. Gordin und A. B. Presott. Emetinoctojodid und die Extraktion und Bestimmung der Alkaloide im allgemeinen[1]. — Als eine überall anwendbare Methode zur *Extraktion der Alkaloide* wird folgende angegeben. 1 bis 4 g der fein gepulverten Droge werden mit ungefähr der fünffachen Menge eines Gemisches von Ammoniak, Alkohol, Chloroform und Äther angerieben und vier bis fünf Stunden stehen gelassen. Die Flüssigkeit wird hierauf durch einen Luftstrom verjagt, der Rückstand mit der fünffachen Menge Kochsalz vermischt und im Percolator mit Chloroform ausgezogen. Das Chloroform wird bei 30° verdunstet und der Rückstand in angesäuertem Wasser gelöst. Diese Lösung ist farblos und für alle Untersuchungsmethoden geeignet. Nur das *Emetin* läßt sich nach dem obigen Verfahren aus der Ipecacuanhawurzel nicht quantitativ ausziehen. Die schon früher[2] angegebene Methode zur *Bestimmung der Alkaloide in Form der Perjodide* wurde mit Erfolg auf *Nux vomica* angewendet. Zur *Trennung von Brucin und Strychnin* werden die Alkaloide in die Ferrocyanverbindungen übergeführt und letztere mit einer Lösung von Zinksulfat behandelt, wobei nur das Strychnin als Sulfat in Lösung geht. Das *Emetin* scheint verschiedene Perjodide zu bilden, je nachdem man seine Lösung in eine überschüssige Jodjodkaliumlösung gießt oder umgekehrt. Im ersteren Falle fällt das *Emetinoctojodid*, $C_{28}H_{40}N_2O_5 . HJ . J_7$, in Form eines dunkelbraunen Pulvers heraus. Es ist schwer löslich in Benzol, Äther, Chloroform, vollständig löslich in Alkohol und sehr leicht löslich in einer Mischung von 4 Tln. Alkohol und 1 Tl. Chloroform, es läßt sich aber nicht umkristallisieren.
Fa.

Erich Ewers. Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes in der Granatrinde[3]. — Nach einer Besprechung der bis jetzt vorgeschlagenen Methoden[4] zur Bestimmung und Trennung der Alkaloide in der Granatrinde zeigt Verfasser, daß das von C. C. Keller[5] zur Bestimmung von Nicotin im Tabak empfohlene Verfahren auch für die Bestimmung der Granatrindenalkaloide

[1] Amer. Chem. Soc. J. 21, 231—239. — [2] JB. f. 1898, S. 2202. — [3] Arch. Pharm. 237, 49—57. — [4] Vergl. die Zusammenstellung der Literatur im Original. — [5] Ber. deutsch. pharm. Ges. 8, 145; JB. f. 1898, S. 2421.

brauchbar ist. Die Ausführung der Analyse ist nach dem modifizierten Verfahren kurz folgende: 6 g der gepulverten Rinde werden in einem 200 ccm fassenden Medizinglase mit je 60 g Äther und Petroläther übergossen, 10 ccm Natron- oder Kalilauge zugesetzt, worauf die Mischung kräftig und anhaltend geschüttelt wird. Das Umschütteln wird während einer halben Stunde oft wiederholt, worauf man die Mischung vier Stunden der Ruhe überläßt und dann 100 g der ätherischen Lösung durch ein kleines Filter in ein Medizinglas von 200 ccm Inhalt filtriert. Der Lösung werden etwa 10 Tropfen alkoholische Methylorangelösung und so viel $^1/_{20}$-Normalsäure zugesetzt, daß die wässerige Flüssigkeit nach kräftigem Umschütteln rot gefärbt ist. Hierauf titriert man den Säureüberschuß mit $^1/_{50}$-Normalkalilauge zurück, indem man nach jedem Zusatz von Lauge kräftig umschüttelt. Die verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{20}$-Normalsäure ergeben mit 0,007 375 multipliziert die in 5 g Rinde enthaltene Alkaloidmenge. Nach den Analysen des Verfassers betrug der Alkaloidgehalt der frischen südfranzösischen Rinden 0,5 bis 0,7 Proz. In den länger gelagerten Vorratsrinden betrug der Alkaloidgehalt nur 0,33 bis 0,4 Proz. Am schnellsten geht die Zersetzung der Alkaloide in gepulverten Rinden vor sich, da der atmosphärische Sauerstoff, wie auch das Sonnenlicht hier die meisten Angriffspunkte finden. In bezug auf den Unterschied zwischen Wurzel- und Stammrinden zeigte sich, daß die ersteren einen höheren Gehalt an Alkaloid besitzen, jedoch ist die Differenz nicht bedeutend. Da nach Tanret nur dem Pelletierin und Isopelletierin eine wurmtreibende Wirkung zukommt, so versuchte Verfasser auch zu ermitteln, ob der Gehalt der Rinde an *Pelletierin* und *Isopelletierin* im Vergleich zum *Methyl-* und *Pseudopelletierin* große Schwankungen aufweist. Die Methode zur Trennung des Pseudo- und Methylpelletierins vom Pelletierin und Isopelletierin wird genau beschrieben. Die erhaltenen Resultate zeigen, daß der Gehalt der Granatrinden an Pelletierin und Isopelletierin 40 bis 50 Proz. der gesamten Alkaloide ausmacht, also nennenswerten Schwankungen nicht unterworfen ist. Zur Wertbestimmung der Rinde ist daher eine getrennte Bestimmung der Alkaloide nicht erforderlich. *Min.*

A. Piccinini. Studien über die Konstitution der Alkaloide des Granatbaumes[1]). — In der vorliegenden Arbeit zeigt Verfasser zunächst, daß das *Methylgranatonin* die Kette $-CH_2-CO-CH_2-$

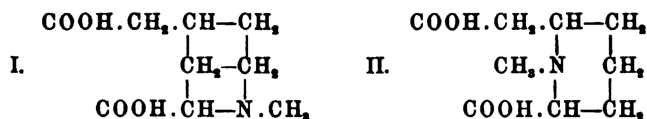
[1]) Gazz. chim. ital. 29, I, 408—420; Accad. dei Lincei Rend. 8, I, 392—398.

enthält, welche, wie die Untersuchungen von Willstätter[1]) gezeigt haben, auch in dem von Tropin derivierenden Tropinon vorkommt. Wird ein Gemisch von Methylgranatonin und Benzaldehyd in Eisessig gelöst und die Lösung unter Kühlung mit Salzsäuregas gesättigt, so entsteht *Dibenzylidenmethylgranatonin*, $(C_5H_8N.CH_3)\lt{C(CH.C_6H_5) \atop C(CH.C_6H_5)}\gt CO$, welches aus Alkohol in kleinen, gelben Prismen vom Schmelzp. 200° kristallisiert und sich auch in Methylalkohol und in Benzol löst. *Diisonitrosomethylgranatonin*, $(C_5H_8N.CH_3)\lt{C(NOH) \atop C(NOH)}\gt CO$, aus Methylgranatonin, Amylnitrit und Salzsäure in alkoholischer Lösung, kristallisiert aus heißem Wasser in kleinen, schwefelgelben Prismen und gibt in wässeriger Lösung mit einer Spur von schwefelsaurem Eisenoxydul eine intensiv grüne Färbung. Das Chlorhydrat, $C_9H_{14}O_3N_3Cl$, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in gelblichen, kleinen Prismen, die sich zwischen 240 und 250° zersetzen. — *Oxydation des Granatolins*. Bei Anwendung von überschüssiger Chromsäure und zweistündigem Kochen unter Rückfluß erhält man *Granatsäure*, $(C_5H_8.NH)COOH.CH_2.COOH$, welche farblose, prismatische Kriställchen vom Schmelzp. 270° bildet. Erfolgt die Oxydation des Granatolins bei gelinder Wärme und bei Gegenwart von geringen Mengen Chromsäure, so entsteht das *Granatonin*, $(C_5H_8.NH)\lt{CH_2 \atop CH_2}\gt CO$, welches farblose Kristalle bildet. Das Chlorhydrat ist eine farblose, kristallinische Masse; das Golddoppelsalz ist ein hellgelber, wenig beständiger Niederschlag; das Platindoppelsalz, $(C_8H_{13}ON)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, schmilzt nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser bei etwa 230°; das Carbamat bildet farblose Kriställchen vom Schmelzp. 128°. *Nitrosogranatonin*, $C_8H_{12}O_2N_2$, aus dem Chlorhydrat und Kaliumnitrit, kristallisiert aus heißem Wasser in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 199°. *Dibenzylidengranatonin*, $C_{22}H_{21}ON$, aus der Base und Benzaldehyd in Eisessiglösung bei Gegenwart von Chlorwasserstoff, scheidet sich aus Alkohol in glänzenden, gelben Kriställchen vom Schmelzp. 182 bis 183° aus und ist in kochendem Alkohol und Benzol leicht, in Äther wenig löslich, in Wasser unlöslich. Beim Erhitzen von Granatsäure mit Quecksilberacetat und 40 proz. Essigsäure im Rohr auf 150 bis 160° entsteht eine Pyridincarbonessigsäure, welche durch Destillation mit Ätzbaryt *α-Methylpyridin*

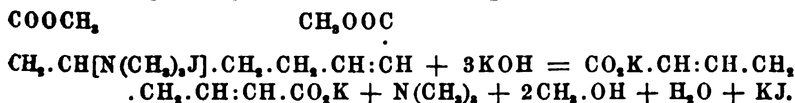
[1]) Ber. 31, 1534, 2498; JB. f. 1898, S. 2215 ff. u. 2235 ff.

liefert. Letztere Base wurde durch das Goldsalz (Schmelzp. 186 bis 188°) und das Pikrat (Schmelzp. 165 bis 166°) identifiziert. *Min.*

A. Piccinini. Studien über die Struktur der Alkaloide des Granatbaumes[1]. — Die von Ciamician und Silber[2]) aus Methylgranatonin und aus Methylgranatolin durch Oxydation erhaltene *Methylgranatsäure* enthält, wie Verfasser bereits gezeigt hat[3]), noch den am Stickstoff methylierten Piperidinkern. Für diese Säure kommen deshalb die zwei folgenden Konstitutionsformeln in Betracht:



Wird nun aus der Methylgranatsäure der Stickstoff nach der Methode von Hofmann eliminiert und das Endprodukt dieser Reaktion der Reduktion unterworfen, so erhält man die *normale Suberinsäure*. Diese Tatsache zeigt, daß der Methylgranatsäure die Formel II zukommt. Als Ausgangsprodukt für diese Versuche verwendet Verfasser, da die freie Methylgranatsäure sich sehr schwer mit Jodmethyl verbindet, den *Dimethylester* dieser Säure, welcher beim Behandeln derselben mit absolutem Methylalkohol und Salzsäuregas entsteht und ein fast farbloses, ätherisch riechendes Öl bildet. Das *Jodmethylat* des Esters, $C_{12}H_{22}O_4NJ$, kristallisiert aus Alkohol in kleinen, farblosen Prismen vom Schmelzp. 167°, ist in Alkohol schwer, in Wasser leicht löslich und liefert beim gelinden Erwärmen mit Kaliumcarbonatlösung auf dem Wasserbade den *Dimethylester der Dimethylgranatensäure.* Dieser Ester bildet ein fast farbloses Öl, erinnert im Aussehen und Verhalten an den Dimethylgranatsäuredimethylester, gibt ölige Salze, liefert aber ein festes *Jodmethylat*, $C_{13}H_{24}O_4NJ$, welches aus absolutem Alkohol in leichten Blättchen vom Schmelzp. 143 bis 144° kristallisiert und beim Kochen mit konzentrierter Natronlauge in Trimethylamin und Homopiperilendicarbonsäure zerfällt. Die Spaltung erfolgt nach der Gleichung:

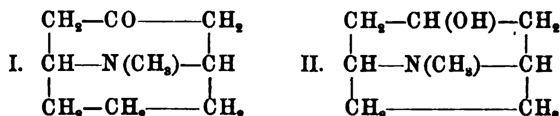


[1]) Gazz. chim. ital. 29, II, 104—114; Accad. dei Lincei Rend. 8, II, 135—141. — [2]) Gazz. chim. ital. 26, II, 141; JB. f. 1896, S. 1654. — [3]) Vergl. vorstehendes Referat.

Die freie *Homopiperylendicarbonsäure*, $C_8H_{10}O_4$, kristallisiert aus siedendem Wasser in farblosen, mikroskopischen Nädelchen vom Schmelzp. 228°, gibt ein weißes, in siedendem Wasser unlösliches Silbersalz, $C_8H_8O_4Ag_2$, und geht bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung in *normale Suberinsäure*, $C_8H_{14}O_3$, vom Schmelzp. 141 bis 142° über. *Min.*

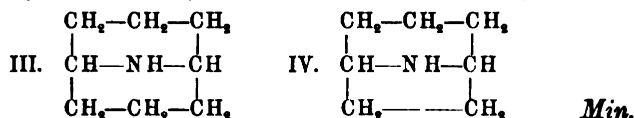
A. Piccinini. Über ein Alkaloid, enthalten in der Granatwurzelrinde[1]). — Aus den Petroläthermutterlaugen des Methylgranatonins (Pseudopelletierins) hat Verfasser ein neues, flüssiges, tertiäres *Alkaloid* von der Formel $C_9H_{17}ON = C_8H_{14}O.NCH_3$ isoliert, welches Ketoncharakter besitzt und wahrscheinlich ein Kernhomologes des Hygrins von Liebermann und Cybulski[2]) darstellt. Das neue Alkaloid bildet ein farbloses, schwach basisch riechendes Öl, siedet bei 114 bis 117° unter 26 mm Druck und mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen. Die wässerige Lösung der Base gibt mit Phosphormolybdänsäure einen schwefelgelben, käsigen, mit Tannin einen weißen, käsigen Niederschlag. Mit Hydroxylamin gibt die Base ein öliges Produkt, welches keine kristallisierenden Salze bildet und nicht näher untersucht wurde. Das Goldsalz der Base, $C_9H_{17}ON.HCl.AuCl_3$, kristallisiert aus verdünnter Salzsäure in gelben Rosetten und schmilzt bei 115 bis 117°. Das Pikrat, $C_{15}H_{20}O_8N_4$ (kristallinisches Pulver), schmilzt bei 152 bis 153°. Das *Semicarbazon* der Base, $C_{10}H_{20}ON_4$, scheidet sich aus siedendem Wasser in großen, farblosen Kristallen vom Schmelzp. 169° ab, ist in Alkohol löslich, in Äther unlöslich und bildet ein Chlorhydrat, $C_{10}H_{20}ON_4.HCl$, welches direkt beim Behandeln der Base mit Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat entsteht, aus verdünntem Alkohol in farblosen, leichten Nädelchen kristallisiert und bei 208° unter Zersetzung schmilzt. *Min.*

A. Piccinini. Über die optischen Eigenschaften der Granatan- und Tropankerne[3]). — Nach der Auffassung des Verfassers gehören *Methylgranatonin* (I), *Tropin* (II) und *ψ-Tropin* zu den durch innere Kompensation optisch inaktiven Typen.



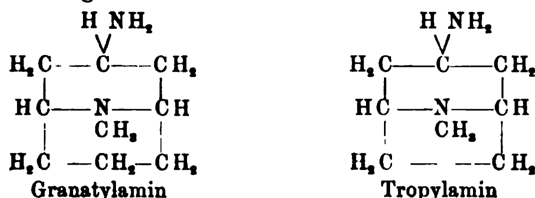
[1]) Gazz. chim. ital. 29, II, 311—318; Accad. dei Lincei Rend. 8, II, 176—180. — [2]) Ber. 28, 578; JB. f. 1895, S. 2198. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 8, II, 219—222.

Das Granatanin (III) enthält keinen asymmetrischen Kohlenstoff. Durch innere Kompensation optisch inaktiv sind auch alle Derivate der Tropanreihe, welche die charakteristische Verkettung des Tropins intakt enthalten, und in denen die Äquivalenz der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome auch nach der Substitution der Kernwasserstoffatome unverändert geblieben ist. So wird das *Tropanin* (IV) *(oder Tropan)* optisch inaktiv und nicht spaltbar sein.



Min.

A. Piccinini u. A. Quartaroli. Studien über die Methylgranatylamine [1]). — Durch Behandeln des Methylgranatoninoxims mit verschiedenen Reduktionsmitteln haben die Verfasser zwei isomere Amine, das Methylgranatylamin und das ψ-Methylgranatylamin, erhalten. Die erstere Base entsteht durch Reduktion des Oxims (Schmelzp. 128 bis 129°) mit Natriumamalgam und Essigsäure; das isomere Amin bildet sich beim Behandeln des Oxims mit Amylalkohol und Natrium. Das Methylgranatylamin geht beim längeren Kochen mit Ätzalkalien in wässeriger Lösung oder beim Erhitzen mit einer amylalkoholischen Lösung von Natriumamylat in die ψ-Base über, welche die stabilere Form darstellt. Die Isomerie der beiden Methylgranatylamine ist, wie auch diejenige der Tropylamine [2]), durch die „cis-“ oder „trans-“ Stellung der Amidogruppe bezw. der anderen Substituenten zu dem Piperidinring zu erklären:



Die Konfiguration der Granatylamine konnte bisher nicht bestimmt werden. Das *Methylgranatylamin*, $C_9H_{18}N_2$, bildet ein dickes, fast farbloses Öl, siedet unter gewöhnlichem Druck zwischen 235 und 240° unter geringer Zersetzung, unter 60 mm Druck zwischen 160 bis 170° ohne Zersetzung und nimmt an der Luft rasch Kohlensäure unter Bildung des kristallisierten Carbamats auf. Das

[1]) Gazz. chim. ital. 29, II, 115—123. — [2]) Vergl. Willstätter, Ber. 31, 1202; JB. f. 1898, S. 2211.

Chlorhydrat ist zerfließlich. Das Golddoppelsalz, $C_9H_{18}N_2.(HAuCl_4)_2$, bildet Nädelchen und schmilzt bei 226° unter geringer Zersetzung. Das Platindoppelsalz kristallisiert in goldgelben Blättchen und schmilzt unter starker Zersetzung bei 260 bis 261°. Das Pikrat, $C_{21}H_{24}O_{14}N_8$, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in goldgelben Blättchen und schmilzt bei 239 bis 240° unter Zersetzung. Der *Methylgranatylphenylthioharnstoff*, $CS(NH.C_6H_5)(NH.C_9H_{16}N)$, aus der Base und Phenylisothiocyanat in methylalkoholischer Lösung, kristallisiert aus Essigester in kleinen, kompakten, farblosen Prismen vom Schmelzp. 132 bis 133°, ist in Wasser unlöslich, in Methylalkohol leicht, in Alkohol und Aceton sehr leicht löslich. Das *ψ-Methylgranatylamin* ist ein dickes, farbloses Öl, reagiert stark alkalisch, siedet unter gewöhnlichem Druck bei 232 bis 236° und verwandelt sich an der Luft in das bei 123° schmelzende Carbamat. Das Golddoppelsalz, $C_9H_{20}N_2Au_2Cl_8$, kristallisiert aus siedendem, salzsäurehaltigem Wasser in hellgelben Nädelchen und schmilzt bei 231 bis 232° unter geringer Zersetzung. Das Platindoppelsalz (Nädelchen) schmilzt unter Zersetzung bei 265°. Das Pikrat, $C_{21}H_{24}O_{14}N_8$, ist ein mikrokristallinisches, in Alkohol sehr schwer lösliches Pulver und schmilzt bei 239 bis 240° unter Zersetzung. Der *ψ-Methylgranatylphenylthioharnstoff*, $C_{16}H_{23}N_3S$, ist in Wasser unlöslich und kristallisiert aus Essigester in farblosen, sehr leichten Nädelchen vom Schmelzp. 176°. *Min.*

R. Kobert. Über blutzersetzende Pilzgifte [1]). — Verfasser konnte im Knollenblätterschwamm zwei Gifte nachweisen, ein Alkaloid und ein Toxalbumin. Das Toxalbumin, das *Phallin*, wirkt stärker als die Helvellasäure. — Im Champignon und in anderen eßbaren Pilzen konnte Phallin nicht nachgewiesen werden. *Op.*

Oechsner de Coninck. Beitrag zur Kenntnis eines Oxyptomaïns [2]). — Es ist dem Verfasser gelungen, das Platindoppelsalz des früher [3]) beschriebenen *Oxyptomaïns*, $C_8H_{11}ON$, in kristallinischer Form darzustellen. Das Salz, $(C_8H_{11}ON.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$, scheidet sich aus der verdünnten, wässerigen Lösung bei langsamer Kristallisation in der Kälte in ziemlich großen, anscheinend orthorhombischen Blättchen ab, ist gegen kaltes Wasser beständig, wird aber durch siedendes Wasser vollständig zersetzt. Das Bromhydrat, $C_8H_{11}ON.HBr$, bildet weiße, lange Blättchen, ist etwas hygroskopisch, löst sich leicht in kaltem Wasser und

[1]) Sitzungsber. d. naturf. Ges. Rostock; Ref. Chem. Centr. 70, II, 781. — [2]) Compt. rend. 129, 109—110. — [3]) Daselbst 126, 651; JB. f. 1898, S. 2245.

wird von siedendem Wasser rasch zersetzt. Das Golddoppelsalz, $C_8H_{11}ON.HCl.AuCl_3$, ist ein hellgelber, in Wasser ziemlich löslicher Niederschlag; beim Erwärmen der wässerigen Lösung auf dem Wasserbade tritt vollständige Zersetzung ein. Das Quecksilberchloriddoppelsalz, $(C_8H_{11}ON.HCl)_2.3HgCl_2$, ist ein weißer, sehr dichter Niederschlag, löst sich nicht in kaltem Wasser, etwas in warmem Wasser und wird beim Kochen mit Wasser langsam zersetzt. *Min.*

Jürgen Callsen. Über die Alkaloide der Samen von Lupinus angustifolius und von Lupinus perennis var. polyphyllus. (Vierte Mitteilung über die Alkaloide der Lupinensamen von Ernst Schmidt)[1]. — I. Die *Alkaloide der Samen der blauen Lupine.* In den Samen der blauen Lupine kommt in isolierbarer Menge nur ein Alkaloid, und zwar *d-Lupanin*, vor. — II. *Die Alkaloide der Samen der perennierenden Lupine.* Die Samen der perennierenden Lupine enthalten in der Hauptsache nur d-Lupanin, vielleicht neben einer anderen, jedoch nur in ganz verschwindender Menge vorhandenen Base. Die Ausbeute an d-Lupanin ist aus den Samen der perennierenden Lupine etwa siebenmal so groß wie bei der blauen Lupine. — III. *Untersuchung des d-Lupanins.* Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf d-Lupanin findet ein Ersatz eines Wasserstoffatoms durch die Acetylgruppe nicht statt; ebensowenig findet hierbei die Umwandlung des d-Lupanins in inaktives Lupanin statt[2]. — Das Platinsalz des d-Lupanins, $C_{15}H_{24}ON_2.2HCl.PtCl_4$, kann sowohl mit 3 wie mit 4 Mol. Wasser kristallisieren. Beim Erhitzen von salzsaurem d-Lupanin mit rauchender Salzsäure auf 150 bis 180° findet Abspaltung von Wasser nicht statt. Die vom Verfasser bei der Oxydation des d-Lupanins mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung erhaltenen Resultate weichen bedeutend von denen von Siebert ab. 10 proz. Wasserstoffsuperoxydlösung wirkt auf d-Lupanin bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. Bei der Behandlung mit gelbem Quecksilberoxyd bei Wasserbadtemperatur bleibt die Hauptmenge des Lupanins unverändert, während ein kleiner Teil in tiefergreifender Weise zerlegt wird. Verdünnte Salpetersäure bewirkt bei Wasserbadtemperatur eine Oxydation des d-Lupanins nicht, dagegen wird durch dieselbe anscheinend ein Teil der aktiven Base in die inaktive Form übergeführt. Bei der Behandlung mit Natrium

[1]) Arch. Pharm. 237, 566—595; vergl. die früheren Mitteilungen daselbst 235, 192, 262, 342; JB. f. 1897, S. 2352, 2356. — [2]) Vergl. Davis, Arch. Pharm. 235, 199; JB. f. 1897, S. 2353, 2355.

und Alkohol findet, abweichend von den Angaben Soldainis[1]), eine Reduktion des d-Lupanins nicht statt. Essigsäureanhydrid, verdünnte und konzentrierte Schwefelsäure, rauchende Jodwasserstoffsäure und Jod sind ohne Einwirkung auf das d-Lupanin. Nach den Untersuchungen von Davis (l. c.) bewirkt Brom eine Spaltung des d-Lupanins in zwei neue Basen, $C_8H_{15}ON$ und $C_7H_{11}ON$, die je eine HO-Gruppe enthalten. Soldaini (l. c.) gibt den Spaltungsbasen die Formeln $C_8H_{13}ON$, bezw. $C_8H_{15}ON$ und C_7H_9ON, bezw. $C_7H_9O_2N$. Bei Wiederholung dieser Versuche konnte Verfasser die Richtigkeit der Davisschen Formel, $C_8H_{15}ON$, für die eine Spaltungsbase bestätigen; es gelang aber nicht die zweite Base, $C_7H_{11}ON$, zu isolieren. Das Platinsalz der Base $C_8H_{15}ON$, kristallisiert mit 3 Mol. Wasser und bildet gelbrote, in Wasser und verdünntem Alkohol leicht lösliche Kristalle. Die Base $C_8H_{15}ON$ reagiert nicht mit Phenylsenföl, addiert aber 1 Mol. Jodmethyl und ist somit als eine tertiäre anzusehen. Das Chlormethylat gibt ein Platinsalz, $(C_8H_{15}ON.CH_3Cl)_2PtCl_4 + 6H_2O$, welches rote, in kaltem Wasser schwer lösliche Kristalle bildet. *Min.*

R. Kobert. Zum Nachweis des Morphins und seiner Derivate[2]). — Koberts Schüler Marquis hat vor einigen Jahren eine Reaktion angegeben, welche nach dem Verfasser den besten überhaupt existierenden *Morphinreaktionen* mindestens gleichwertig ist. Formalinschwefelsäure (zwei bis drei Tropfen Formaldehydum solutum und 3 ccm konzentrierte Schwefelsäure) gibt mit der eingedunsteten oder pulverigen Substanz die folgenden Färbungen: mit Morphin: erst purpurrot, dann violett, blauviolett, schließlich rein blau; Dionin: sehr rasch tiefblau; Codeïn: erst rötlichviolett, dann blauviolett; Heroin (freie Base): erst rotviolett, dann rasch blauviolett; Peroin: rotviolett; Methylphenmorpholin: intensiv rot. Die Lösungen bleiben lange gefärbt und zeigen vor dem Spektroskop ein auswählendes Spektrum, indem bei Morphin, Dionin, Codeïn, Heroin Orange und Gelb, bei Peroin alles vom Gelb nach rechts ausgelöscht und beim Methylphenmorpholin Orange verdunkelt und Gelb und Grün völlig ausgelöscht werden. *Gthr.*

C. Montemartini und D. Trasciatti. Bemerkungen über die Bestimmung des Morphins im Opium[3]). — Polemische Bemerkungen gegen H. Thoms[4]) und K. Dieterich[5]) bezüglich der

[1]) Arch. Pharm. 231, 499; JB. f. 1893, S. 1652. — [2]) Apoth.-Zeitg. **14**, 259—260. — [3]) Gazz. chim. ital. 29, I, 292—300. — [4]) Ber. deutsch. pharm. Ges. 8, 124; JB. f. 1898, S. 2247. — [5]) Ber. deutsch. pharm. Ges. 8, 171; JB. f. 1898, S. 2247.

von den Verfassern[1]) vorgeschlagenen sogenannten Chlornatriummethode zur quantitativen Bestimmung des Morphins im Opium. Zum Schlusse geben die Verfasser von neuem eine genaue Beschreibung ihrer Methode. *Min.*

Rußwurm. Quantitative Bestimmung von Chloralhydrat und Morphin bei Leichenuntersuchungen[2]). — Zum quantitativen Nachweis des *Chloralhydrats* im Magensaft ist es durchaus nötig, den sauren Magensaft vor Beendigung der Destillation noch alkalisch zu machen. In den Destillaten wird das Chlor des Chloralhydrats und Chloroforms durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge abgespalten und nach bekannten Methoden bestimmt. — Beim Nachweis des *Morphins* in Leichenteilen erhält man nach der allgemein üblichen Methode schließlich eine Lösung des Alkaloids in Chloroform. Um das Morphin nicht in amorpher Form, sondern kristallisiert zur Wägung zu bringen, engt man die Chloroformlösung auf wenige Cubikcentimeter ein, fügt 50 g Petroläther hinzu und läßt 24 Stunden stehen. Man erhält gut ausgebildete Kristalle, welche teils an den Gefäßwandungen haften, teils am Boden liegen. Durch vorsichtiges Abziehen der Mutterlauge und Verdunsten der letzten Reste erhält man alles Morphin quantitativ in kristallinischer Form. Die Methode liefert sehr zufriedenstellende Resultate. *Gthr.*

Mecke. Ein neues Reagens auf Alkaloide. Nachweis von Opium[3]). — Eine Auflösung von seleniger Säure in konzentrierter Schwefelsäure (0,5 g in 100 g) ist ein sehr empfindliches Reagens auf *Opiumalkaloide.* Durch die Morphin- und Codeïnreaktion kann Opium noch dann nachgewiesen werden, wenn dies mit anderen Reagenzien wegen geringer und verunreinigter Substanz nicht mehr möglich ist, wie Verfasser durch eine Reihe vergleichender Untersuchungen feststellt. Auch mit Digitalin, Veratrin und Colchicin gibt das Reagens charakteristische Färbungen. — Die Methode des *Opiumnachweises* von Hilger und Küster wird nachgeprüft und als wenig brauchbar bezeichnet. *Gthr.*

H. M. Gordin und A. B. Prescott. Ergänzende Notiz über die Bestimmung des Opiums[4]). — Die schon früher veröffentlichte Methode[5]) der Opiumbestimmung wird wie folgt abgeändert: Man verreibt 3 g Opium mit einigen Cubikcentimetern einer Mischung

[1]) Gazz. chim. ital. 27, II, 302; JB. f. 1897, S. 2360. — [2]) Pharm. Centr.-H. 40, 543—544. — [3]) Zeitschr. öffentl. Chem. 5, 351—354. — [4]) Pharm. Rev. 17, 244—249; Arch. Pharm. 237, 380—384. — [5]) JB. f. 1898, S. 2247.

von 5 ccm starkem Ammoniak, 5 ccm Alkohol, 10 ccm Chloroform und 20 ccm Äther und läßt 5 bis 6 Stunden bedeckt mit der Mischung stehen. Alsdann gibt man 10 g Chlornatrium hinzu, verdunstet die Flüssigkeit durch einen Luftstrom, trocknet im Exsiccator und extrahiert mit Benzol, wobei Narcotin, Thebaïn und andere Alkaloide entfernt werden. Hierauf wird mit einem Gemisch von Alkohol und Chloroform extrahiert, der Verdunstungsrückstand mit 50 ccm $^1/_{20}$-Normalschwefelsäure aufgenommen, zu 90 ccm verdünnt und 75 ccm der filtrierten Flüssigkeit (entsprechend 2,5 ccm Opium) unter Benutzung von Methylorangepapier titriert. Die gebundenen Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure, mit 0,568 multipliziert, ergeben den Prozentgehalt *Morphin* im Opium. *Kühn.*

Émile Leroy. Das Morphin und seine Salze[1]). — Die *Verbrennungswärme des Morphinhydrats* beträgt bei konstantem Volum 2145,2 Cal., bei konstantem Druck 2146,7 Cal. Die Bestimmung der *Hydratationswärme* ergab:

$M\varphi + H_2O$ (flüss.) = $M\varphi$ Hydrat . . . . . + 3,66 Cal.
$M\varphi + H_2O$ (fest) = $M\varphi$ Hydrat . . . . . + 2,10 „

Bildungswärme:

$C_{17} + H_{19} + N + O_3 + H_2O$ (flüss.) = $M\varphi$ kristallisiert . . + 111,9 Cal.
$C_{17} + H_{19} + N + O_3 = M\varphi$ wasserfrei . . . . + 108,24 „

Bezüglich der bei der Bestimmung der *Neutralisationswärme* der Base durch Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure und Oxalsäure erhaltenen Zahlen vergleiche das Original. Der Zusatz eines Säureüberschusses bewirkt eine meßbare, thermische Erscheinung, was auf eine schwache Dissoziation der gelösten Salze deutet. Der Zusatz eines Überschusses von Base ruft keine nennbare thermische Erscheinung hervor. *Lösungswärme der festen Salze* bei 12°:

$M\varphi HCl . 3 H_2O$ + Wasser . . . . . . — 9,47 Cal.
$M\varphi^2 SO_4H_2 . 5 H_2O$ + Wasser . . . . . — 9,74 „
$M\varphi^2 C_2H_2O_4 . 4 H_2O$ + Wasser . . . . — 9,87 „

Die Lösungswärme des wasserfreien Chlorhydrats beträgt — 3,39 Cal. Man findet also für die Hydratationswärme dieses Salzes:

$M\varphi HCl + 3 H_2O$ (flüssig) . . . . + 6,08 Cal.
$M\varphi HCl + 3 H_2O$ (fest) . . . . + 1,39 „
$M\varphi$ wasserfrei + HCl Gas = $M\varphi HCl$ (flüssig) . + 27,97 „

Obige Resultate zeigen, daß das Morphin eine einsäurige Base ist. Aus der bei der Einwirkung der Alkalien beobachteten Wärme-

[1]) Compt. rend. 128, 1107—1110.

entwickelung geht ferner hervor, daß das Morphin sich wie ein einwertiges Phenol verhält. Die Bildungswärme des gelösten Kaliummorphinats aus wasserfreiem Morphin beträgt + 8,45 Cal., die Lösungswärme des festen Phenols in verdünnter Kalilauge + 5,6 Cal. Das aus den wässerigen Lösungen des Chlorhydrats mit Kalilauge oder Ammoniak ausgefällte Morphin ist, wie die thermochemischen Daten zeigen, mit dem kristallisierten Morphinhydrat identisch. *Min.*

Émile Leroy. Über einige Alkaloide des Opiums[1]. — In Fortsetzung seiner Untersuchungen[2] hat Verfasser einige thermochemischen Daten des Codeïns, Thebaïns, Papaverins und Narcotins bestimmt. I. *Codeïn*, $C_{18}H_{21}O_3N + H_2O$. Verbrennungswärme: bei konstantem Vol. 2325,8 Cal., bei konstantem Druck 2327,7 Cal. Hydratationswärme:

Cod. + H_2O (flüss.) = Codeïnhydrat . . . + 2,23 Cal.
Cod. + H_2O.(fest) = Codeïnhydrat . . . . + 0,67 „

Bildungswärme: für kristallisiertes Codeïn (+ H_2O flüss.) + 94,4 Cal., für wasserfreies Codeïn + 92,2 Cal. Lösungswärme: Codeïn H_2O + Wasser (etwa 50 Liter) — 0,68 Cal. Neutralisationswärme: Codeïn gelöst + HCl gelöst = Codeïn HCl gelöst + 7,72 Cal. Ein zweites Äquivalent Salzsäure entwickelte nur + 0,08 Cal. Eine verdünnte Lösung von Codeïnchlorhydrat entwickelt beim Behandeln mit einem Äquivalent Kalihydrat + 5,8 Cal., die Verdrängung des Codeïns durch Kali ist eine vollständige; mit Ammoniak beträgt die Wärmeentwickelung nur 4,06 Cal. Lösungswärme von Codeïnchlorhydrat in Wasser bei etwa 17° — 7,79 Cal., für das wasserfreie Salz — 3,07 Cal. Hydratationswärme: 4,72 Cal., für Codeïn HCl + $2H_2O$ (flüssig); 1,60 Cal. für Codeïn HCl + $2H_2O$ (fest). Bildungswärme + 29,74 Cal. für Cod. (wasserfrei) + HCl (Gas) = Cod. HCl (fest). II. *Thebaïn*, $C_{19}H_{21}O_3N$. Verbrennungswärme 2439,9 Cal. bei konstantem Vol., 2441,8 Cal. bei konstantem Druck; Bildungswärme + 74,6 Cal. Neutralisationswärme 6,93 Cal. für Thebaïn (fest) + HCl (gelöst) = Thebaïn HCl (gelöst). Die Lösungswärme des Thebaïnchlorhydrats, Tb.HCl.H_2O (1 Mol. in 10 Liter Wasser), beträgt — 5,21 Cal.; für das wasserfreie Salz beträgt sie nur 0,02 Cal. Daraus folgt die Hydratationswärme: + 5,23 Cal. für TbHCl + H_2O (flüss.) und + 3,67 Cal. für TbHCl + H_2O (fest) und die Bildungswärme + 24,31 Cal. für Tb (fest) + HCl (Gas) = TbHCl (fest). III. *Papaverin*, $C_{21}H_{21}O_4N$. Verbrennungswärme 2477,2 Cal. bei konstantem Vol., 2478,8 Cal. bei

[1] Compt. rend. 129, 220—223. — [2] Vergl. vorstehendes Referat.

konstantem Druck; die Bildungswärme beträgt + 131,9 Cal. Die Neutralisationswärme des kristallisierten Papaverins, gelöst in einem mit 10 Liter Wasser von 18° verdünntem Äquivalent Salzsäure, beträgt + 4,15 Cal. Versetzt man die Lösung des Chlorhydrats mit Ammoniak, so fällt das Papaverin zunächst ölig aus und wird erst nach sehr langer Zeit kristallinisch; die Fällung mit Ammoniak entwickelt + 7,04 Cal.; hieraus folgt: Papaverin ölig = Papaverin kristallinisch + 1,26 Cal. Die Lösungswärme des wasserfreien Papaverinchlorhydrats in 15 Liter Wasser bei 18° beträgt — 4,93 Cal.; man hat also die Bildungswärme + 26,48 Cal. für Pa (krist.) + HCl (Gas) = PaHCl (krist.). IV. *Narcotin*, $C_{22}H_{23}O_7N$. Verbrennungswärme 2643,8 Cal. (bei konstantem Vol.), 2644,8 Cal. (bei konstantem Druck); Bildungswärme + 223,5 Cal.; Neutralisationswärme + 2,33 Cal. bei etwa 16° für Narcotin + HCl (gelöst in 10 Liter) = Narcotin HCl gelöst. Narcotinchlorhydrat kristallisiert mit $2^1/_2 H_2O$ und wird beim Erwärmen auf 100° im Vakuum wasserfrei. Die Lösungswärme des wasserfreien Salzes bei etwa 18° beträgt — 1,99 Cal., woraus folgt + 21,72 Cal. für Narcotin + HCl (Gas) = Narcotin HCl. Ordnet man die Opiumalkaloide nach ihrer Basizität, so hat man folgende Reihe: Codeïn, Morphin, Thebaïn, Papaverin, Narcotin. Codeïn wirkt auf Phenolphtaleïn und Lackmus ein, die folgenden Alkaloide nur auf Lackmus, mit Ausnahme des Narcotins, welches auch auf Lackmus ohne Einwirkung ist. *Min.*

H. Causse. Über das Morphin[1]). — *Triacetylmorphin*, $C_{17}H_{17}N(C_2H_3O_2)_3 + H_2O$, entsteht durch Kochen eines Gemisches von Morphin, Essigsäureanhydrid, geschmolzenem Natriumacetat und Zinkstaub unter Rückfluß. Es bildet weiße Kristalle (aus siedendem Alkohol), schmilzt wasserhaltig bei 155°, wasserfrei bei 158°, zeigt in alkoholischer Lösung $[\alpha]_D = -180°$, ist unlöslich in Wasser und in kalten Ätzalkalien, löslich in Methyl- und Äthylalkohol und gibt ein kristallinisches Oxalat. Verfasser erklärt die Bildung des Triacetylderivats durch die Annahme, daß die im Morphin vorhandene Carbonylgruppe sich unter dem Einflusse des nascierenden Wasserstoffs in die CH.OH-Gruppe verwandelt, welche dann acetyliert wird. Behandelt man Codeïn mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub, so entsteht *Diacetylcodeïn*, $C_{17}H_{18}N(CH_3O)(C_2H_3O_2)_2$, welches prismatische, farblose, wasserfreie Kristalle vom Schmelzp. 123 bis 124° bildet,

---

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 9, 378—382; Compt. rend. **128**, 181—183; Bull. soc. chim. [3] **21**, 232—234; vergl. auch JB. f. 1898, S. 2249.

in Wasser unlöslich, in Alkohol, Äther, Chloroform leichter löslich ist als das Triacetylmorphin. $[\alpha]_D = -450^0$ in alkoholischer Lösung. Das Chlorhydrat, $C_{22}H_{27}O_5N.HCl$, bildet Nadeln und ist in Wasser sehr leicht löslich. Das *Jodmethylat* des Diacetylcodeïns, $C_{22}H_{27}O_5N.CH_3J$, bildet farblose oder gelbliche Nadeln, schmilzt bei 230° unter Zersetzung und ist in Alkohol und Äther wenig löslich. *Das Jodäthylat*, $C_{22}H_{27}O_5N.C_2H_5J$, bildet farblose Nadeln vom Schmelzp. 245°, das *Jodisopropylat*, $C_{22}H_{27}O_5N.C_3H_7J$, kleine, farblose, in Alkohol und Äther sehr schwer lösliche Kristalle. — Das Morphin gibt bei der Oxydation mit Jodsäure Kohlendioxyd und besitzt nach Verfasser die Konstitution $(HO)_2(CO).C_{16}H_{17}N$. *Min.*

E. Merck. Über einige Morphinderivate [1]). — Über diese Arbeit wurde schon früher [2]) aus anderer Quelle [3]) berichtet. *Min.*

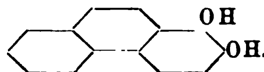
F. Goldmann. Identitätsreaktionen für Salophen und Heroin [4]). — Die beim Kochen des *Salophens* mit 2proz. Natronlauge eintretende Blaufärbung wird nach dem Verfasser durch den Luftsauerstoff bedingt. Zur Identifizierung des *Heroins* (Diessigester des Morphins) und zu seiner Unterscheidung vom Morphin und Methylmorphin (Codeïn) wird die Substanz mit Schwefelsäure versetzt und nach Zusatz von Alkohol gekocht. Bei Anwesenheit von Heroin tritt der Geruch nach Essigäther auf. *Gthr.*

E. Vongerichten. Über Hydromethylmorphinmethin [5]). — Aus α-Methylmorphinmethin erhält man durch Reduktion mit Natrium und Alkohol das ölige *Hydromethylmorphinmethin*, welches ein ebenfalls öliges Acetylderivat liefert. Dieses gibt mit Jodmethyl ein Jodmethylat, $C_{22}H_{30}O_4NJ$, welches aus Wasser in weißen, schwach blau fluoreszierenden Nadeln vom Schmelzp. 262 bis 263° kristallisiert und durch Verseifen mit Natronlauge das aus Wasser in schwach gefärbten Nadeln kristallisierende *Jodmethylat des Hydromethylmorphinmethins*, $C_{20}H_{28}O_3NJ$, vom Schmelzp. 265° liefert. Weder durch Behandlung des Dihydromethylmorphinmethins mit Essigsäureanhydrid, noch durch Erhitzen seines Methylhydroxyds ließ sich ein dem Morphol oder Morphenol entsprechendes Derivat gewinnen. Durch Erhitzen des Methylhydroxyds des Hydromethylmorphinmethins mit Essigsäureanhydrid auf 160 bis 180° tritt Abspaltung von Methylalkohol ein; weitere

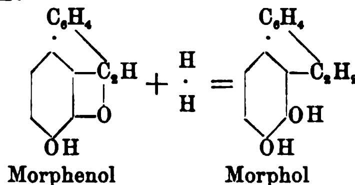
[1]) Arch. Pharm. 237, 211—222. — [2]) JB. f. 1898, S. 2248. — [3]) E. Merck, Geschäftsbericht 1898, S. 12—22. — [4]) Ber. deutsch. pharm. Ges. 9, 112—113. — [5]) Ber. 32, 1047—1050.

Spaltung konnte aber nicht beobachtet werden. Das Hydromethylmorphinmethin wird als Monoacetylderivat unverändert zurückgewonnen. Beim Behandeln von Codeïn mit Natrium und Alkohol tritt keine Reduktion ein. *Min.*

E. Vongerichten. Über die stickstofffreien Spaltungsprodukte des Morphins. (V. Mitteilung)[1]. — Durch Oxydation des Diacetylmorphols nach der früher[2]) beschriebenen Methode entsteht das *Diacetylmorpholchinon*, $C_{18}H_{12}O_6$, welches aus Eisessig in gelben Nadeln vom Schmelzp. 196° kristallisiert und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit braunroter Farbe löst. Mit o-Toluylendiamin bildet das Chinon ein aus Eisessig in gelblichen Nadeln kristallisierendes *Azin* vom Schmelzp. 215 bis 218°, das sich in konzentrierter Schwefelsäure intensiv blau löst. Aus dem Diacetylmorpholchinon erhält man durch Behandeln mit methylalkoholischem Natron das *Dioxyphenanthrenchinon* (rote Flocken), welches auf mit Tonerde gebeiztem Stoff mit tief violetter, auf Chrombeize mit rein blauer Farbe aufzieht. Bei der Oxydation des Morpholchinons mittels Permanganat entsteht wahrscheinlich Phtalsäure. Das oben erwähnte *Dioxytoluphenanthrazin* liefert bei der Oxydation mit Permanganat eine gelbe Säure. Das Calciumsalz dieser Säure liefert beim Erhitzen eine in Alkali unlösliche Base, deren Eigenschaften auf α-β-Tolunaphtazin hinweisen. Auf Grund des vorliegenden Beobachtungsmaterials gibt Verfasser für das Morphol die Formel:



Der Übergang von Morphenol in Morphol läßt sich in folgender Weise ausdrücken:



Min.

E. Vongerichten. Über β-Morphimethin[3]). — Bei der Darstellung des Diacetylmorphols[4]) durch Spaltung des Morphin-

[1]) Ber. 32, 1521—1524; vergl. die vierte Mitteilung, Ber. 31, 3198; JB. f. 1898, S. 2252. — [2]) Ber. 31, 53; JB. f. 1898, S. 2250. — [3]) Ber. 32, 2379—2380. — [4]) Daselbst, S. 1521, siehe das vorangehende Referat. Bei Wiederholung der Oxydation des Morpholchinons mit Permanganat wurde in guter Ausbeute Phtalsäure erhalten.

methylhydroxyds mittels Essigsäureanhydrid erhält man als Nebenprodukt das Acetylderivat des *β-Morphimethins*, welches durch Verseifung mit verdünnter Salzsäure das Chlorhydrat der Base, $C_{13}H_{22}O_3NCl + H_2O$, liefert. Das Salz bildet weiße Nadeln und löst sich leicht in Wasser, in Äthyl- und Methylalkohol. Die kirschrote Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird beim Erhitzen oder Verdünnen mit Wasser blau; stärkeres Verdünnen gibt intensiv grüne Lösung. Die freie Base bildet grünliche Flocken, ist in Äther unlöslich und gibt ein in Wasser sehr leicht lösliches Jodmethylat. Wird salzsaures Morphimethin mit Natriummethylat in Methylalkohol und Jodmethyl erhitzt, so entsteht das bei 296 bis 298° schmelzende Jodmethylat des β-Methylmorphimethins. Das β-Morphimethin entsteht aus Morphinmethylhydroxyd nach der Gleichung $C_{17}H_{19}O_3N(CH_3.OH) = H_2O + C_{17}H_{18}(CH_3)O_3N$. *Min.*

E. Merck in Darmstadt. — Verfahren zur Darstellung von Methylmorphin (Codeïn) und Äthylmorphin. [D. R.-P. Nr. 102 634][1]). — Morphin wird mit der berechneten Menge Alkohol, Alkali oder Erdalkali in äquimolekularen Mengen mit Dimethylsulfat oder Diäthylsulfat zusammengebracht. Das *Alkylmorphin* wird in hoher Ausbeute gewonnen. *Sd.*

Ludwig Hesse. Dionin, ein neues Morphinderivat[2]). — Das neueste, therapeutisch verwendete Morphinderivat *Dionin* ist das *salzsaure Salz des Monoäthyläthers des Morphins* von der Formel $C_{17}H_{17}NO(OH)(OC_2H_5)HCl + H_2O$, ein weißes, geruchloses, kristallinisches Pulver, das bei 123 bis 125° unter Zersetzung schmilzt, in Wasser und Alkohol leicht, in Äther und Chloroform jedoch unlöslich ist. Aus seinen wässerigen Lösungen wird es durch die meisten Alkaloidreagenzien schon in sehr großen Verdünnungen gefällt und unterscheidet sich hinsichtlich seiner Farbenreaktionen nur ganz unwesentlich vom Codeïn. Durch sein Verhalten gegenüber Ammoniak ist es vom Codeïn und durch eine Farbenreaktion mit Hilfe einer Kaliumferricyanid- und Eisenchloridlösung vom Morphin zu unterscheiden. Die freie Base, *Äthylmorphin*, $C_{17}H_{17}NO(OH)(OC_2H_5)$, kristallisiert mit einem Molekül Kristallwasser in stark glänzenden, monosymmetrischen Kristallen von prismatischem Habitus, die bei 93° schmelzen. Äthylmorphin ist leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser und Benzol, nahezu unlöslich in Petroläther. In unreinem Zustande haben Roche-

[1]) Patentbl. 20, 371. — [2]) Pharm. Centr.-H. 40, 1—5.

fontaine und E. Grimaux[1]) die Base bereits in Händen gehabt. *Gthr.*

Émile Leroy. Über das Narceïn[2]). — Die Zusammensetzung des vom Verfasser untersuchten *Narceïns* entsprach der Formel $C_{23}H_{27}O_8N . 2H_2O$. Durch Umkristallisieren dieses Produkts aus siedendem Wasser wurden Kristalle mit 3 Mol. Kristallwasser erhalten. Hydratationswasser:

	Flüssiges Wasser	Festes Wasser
Narceïn + $2H_2O$	+ 6 Cal.	+ 3,1 Cal.
Narceïn $2H_2O$ + H_2O . . .	+ 3 „	+ 1,45 „

Die Verbrennungswärme des Hydrats mit $2H_2O$ beträgt 5823,2 Cal. für 1 g Substanz bei 15°, die molekulare Verbrennungswärme 2790,9 Cal. bei konstantem Volumen und 2792,2 Cal. bei konstantem Druck. Bildungswärme + 308,4 Cal. für das Hydrat mit $2H_2O$, + 302,2 Cal. für die wasserfreie Base. *Chlorhydrat.* Beim Lösen von 1 Mol. des Hydrats mit $2H_2O$ in 5 Mol. Salzsäure (1 Mol. HCl in 10 Litern Wasser) beobachtet man 4,62 Cal., woraus folgt für die wasserfreie Base unter Berücksichtigung der Hydratationswärme: + 1,58 Cal. Das vom Verfasser erhaltene Chlorhydrat, $C_{23}H_{27}O_8N . HCl . 3H_2O$, bildet glänzende Kristalle, löst sich nicht vollständig in reinem Wasser, leicht in salzsäurehaltigem Wasser. Die Lösungswärme bei 15° beträgt — 9,3 Cal. für das wasserhaltige Salz und — 2,54 Cal. für das wasserfreie Salz; daraus folgt die Hydratationswärme + 6,76 Cal. für Narceïn, HCl + $3H_2O$ (flüss.) und + 2,08 Cal. für Narceïn, HCl + $3H_2O$ (fest). Die Bildungswärme des Chlorhydrats beträgt 21,52 Cal. Das Kaliumsalz, $C_{23}H_{26}O_8NK$, ist sehr hygroskopisch, kristallisiert mit 1 Mol. Kristallalkohol und löst sich leicht in Wasser. Die Bildungswärme dieses Salzes beträgt 16,7 Cal. für $C_{23}H_{27}O_8N$ (fest) + KOH (fest) = $C_{23}H_{26}O_8NK$ (fest) + H_2O (fest). Die molekulare Lösungswärme + 8,85 Cal. Von allen Opiumalkaloiden ist das Narceïn die schwächste Base; wie das Narcotin ist es ohne Einwirkung auf Lackmus. Die thermochemische Untersuchung zeigt ferner, daß das Narceïn saure Eigenschaften besitzt. *Min.*

George Bell Frankforter u. Frank H. Keller. Narcotin und Narceïn[3]). — Bei der Einwirkung von Chlorsilber auf *Narcotinmethyljodid* entsteht als Nebenprodukt eine Substanz, welche Roser[4]) als *Dimethyltoluolazammoniumsilberjodid*, $C_7H_6(CH_3)_2N_3J . 2AgJ$, angesprochen hatte. Eine eingehende Untersuchung er-

[1]) Ann. chim. phys. [5] 27, 279. — [2]) Compt. rend. **129**, 1259—1261; vergl. auch diesen JB., S. 2154 ff. — [3]) Amer. Chem. J. **22**, 61—67. — [4]) JB. f. 1888, S. 2709.

gab, daß sie wahrscheinlicher als eine *Azimidoverbindung* aufzufassen ist. Verwendet man bei der Überführung des *Narcotins* in *Narceïn*[1]), bezw. des Narcotinmethyljodids in das Chlorid, anstatt Chlorsilber Chlorwasser, so wird die Bildung des obigen Nebenprodukts vermieden und die Ausbeute von etwa 30 auf nahezu 60 Proz. erhöht. Sie kann im günstigsten Fall nur 66 Proz. der theoretischen betragen, weil die Einwirkung des Chlorwassers nach folgender Gleichung vor sich geht: $3\,C_{22}H_{23}NO_7 . CH_3J + 2\,Cl_2 = 2\,C_{22}H_{23}NO_7 . CH_3Cl + C_{22}H_{21}J_2NO_7 . CH_3J + 2\,HCl$, d. h. es entsteht auch *Narcotinmethyltrijodid*. Letzteres bildet ein dunkelbraunes Pulver, nach dem Umkristallisieren aus Alkohol scharf bei 149° schmelzende Nadeln. In kaltem Wasser ist es nicht, in heißem schwer löslich. Bei zwölfstündigem Erhitzen mit einem großen Überschuß von Chlorwasser geht es unter Abspaltung von zwei Methylgruppen in *Methylnornarcotinmethyltrijodid*, $C_{20}H_{17}J_2NO_7 . CH_3J$, über: rotbraune, monokline, bei 186° schmelzende Kristalle, löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther und Petroläther. *Fa.*

W. Roser. Bemerkung über Narcotin[2]). — In der Mitteilung von Frankforter und Keller[3]): „Narcotin und Narceïn", wird dem Verfasser die Angabe zugeschrieben, daß bei der Umsetzung von Chlorsilber mit Narcotinmethyljodid Dimethyltoluolazammoniumsilberjodid entstehe. Verfasser bemerkt, daß in seiner Abhandlung[4]) von einer solchen ganz unwahrscheinlichen Umwandlung nirgends die Rede ist. *Min.*

Martin Freund. Zur Prüfung des Stypticins[5]). — Mit dem Namen *Stypticin* belegt der Verfasser das Chlorhydrat des von Wöhler entdeckten, dem *Hydrastinin* verwandten *Cotarnins*[6]) von der Formel $C_{12}H_{14}NO_4Cl$. Es stellt ein gelbes, kristallinisches Pulver dar, ist leicht löslich in Wasser, löslich in heißem, absolutem Alkohol, und fällt auf Ätherzusatz kristallinisch aus. Rasch erhitzt, fängt es bei 180° an, sich zu bräunen und zersetzt sich bei 191 bis 192°. Natronlauge verursacht in wässeriger Lösung eine milchweiße Fällung, die beim Umschütteln verschwindet. Die freie Base schmilzt bei 130 bis 132°. Zum Nachweis des Stypticins in Tabletten wird die freie Base isoliert und durch das braune, *jodjodwasserstoffsaure Salz* identifiziert, das glatt bei 142° schmilzt. *Gthr.*

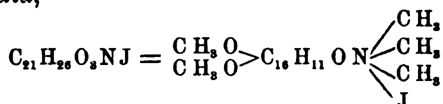
---

[1]) JB. f. 1888, S. 2709. — [2]) Ber. 32, 2974. — [3]) Amer. Chem. J. 22, II, 61; vergl. das vorangehende Referat. — [4]) Ann. Chem. 247, 168; JB. f. 1888, S. 2269. — [5]) Pharm. Zeitg. 44, 441. — [6]) Ann. Chem. 50, 19.

Martin Freund. Untersuchungen über das Thebaïn. (Zweite Abhandlung von M. Freund und Carl Holthof)[1]). — I. *Thebenin und seine Derivate.* Beim Erhitzen von Thebaïn mit methylalkoholischer Salzsäure auf 100° im Rohr bildet sich das *Methebeninchlorhydrat*,



welches aus wässerigem Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 245° kristallisiert und beim Erhitzen mit 20proz. Salzsäure durch Abspaltung der einen Methoxylgruppe in das Thebeninchlorhydrat übergeführt wird. Aus dem Methebeïnchlorhydrat erhält man mit Natronlauge, Soda und Ammoniak eine aus Alkohol kristallisierende Base vom Schmelzp. 165 bis 167°. *Methebeninjodhydrat*, $C_{19}H_{21}O_3N.HJ$, kristallisiert aus wässerigem Alkohol in mikroskopischen, rhombischen Täfelchen vom Schmelzp. 195 bis 198°. *Diacetylmethebenin*, $C_{23}H_{25}O_5N$, durch Erhitzen des Chlorhydrats mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt, bildet Nadeln (aus absolutem Alkohol) vom Schmelzp. 176°. *Methebeninmethinmethyljodid*,



bildet sich durch Erwärmen der alkoholischen Lösung des Chlorhydrats mit Natriumäthylat und Jodmethyl auf dem Wasserbade; mikroskopische, sechsseitige Säulen (aus wässerigem Alkohol) vom Schmelzp. 215°. *Methebenol*, $(CH_3O)_2C_{16}H_{10}O$, entsteht neben Trimethylamin durch Erhitzen des Methebeninmethinmethyljodids mit 15proz. Kalilauge und schmilzt, nach dem Umkristallisieren aus Eisessig, bei 133 bis 134°. *Äthebeninchlorhydrat*,



aus Thebaïn und äthylalkoholischer Salzsäure, kristallisiert aus wässerigem Alkohol in mikroskopischen, sechsseitigen Blättchen und Säulchen vom Schmelzp. 248°. Die freie Base ist gelblich gefärbt und amorph. Das *Äthebeninjodhydrat*, $C_{20}H_{23}O_3N.HJ + H_2O$, aus dem Chlorhydrat und Jodkalium, kristallisiert aus Wasser oder Alkohol in rhombischen Täfelchen vom Schmelzp. 206 bis 207°. *Diacetyläthebenin*, $C_{24}H_{27}O_5N$, schmilzt nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol bei 163°. *Äthebenin-*

[1]) Ber. 32, 168—196; vergl. die erste Abhandlung Ber. 30, 1357; JB. f. 1897, S. 2373.

methinmethyljodid, $C_{22}H_{28}O_3NJ$, wie die entsprechende Methebeninverbindung dargestellt, kristallisiert aus sehr verdünntem Alkohol in mikroskopischen, sechsseitigen Täfelchen vom Schmelzp. 215° und ist in verdünnter Natronlauge und auch in Ammoniak löslich. *Äthebenol*, $C_{16}H_{10}O(CH_3O)(C_2H_5O)$, entsteht beim Kochen des obigen Jodmethylats mit Alkali neben Trimethylamin, kristallisiert aus Eisessig in derben, rhombischen Täfelchen vom Schmelzp. 103 bis 105° und bildet sich auch durch Erhitzen von Thebenol mit Natriumäthylat und Jodäthyl. *Prothebeninchlorhydrat*,



$$C_{21}H_{25}O_3N \,.\, HCl = \begin{matrix} CH_3O \\ C_3H_7O \end{matrix} > C_{16}H_{11}ON < \begin{matrix} CH_3 \\ H \,.\, HCl \end{matrix},$$

aus Thebaïn und propylalkoholischer Salzsäure bei 100°, ist in Wasser sehr leicht löslich und kristallisiert aus Alkohol in mikroskopischen, sechsseitigen Blättchen vom Schmelzp. 220 bis 221°. Das *Jodhydrat*, $C_{21}H_{25}O_3N.HJ$, bildet, aus Wasser unter Zusatz von wenig Alkohol umkristallisiert, rhombische Blättchen und Säulchen vom Schmelzp. 212 bis 213°. Das aus dem reinen Jodhydrat mittels Ammoniak erhaltene freie *Prothebenin*, $C_{21}H_{25}O_3N$, kristallisiert aus Alkohol in mikroskopischen Nädelchen vom Schmelzp. 172 bis 173°. *Prothebeninmethinmethyljodid*, $C_{23}H_{30}O_3NJ$, aus dem Jodhydrat, Natriumäthylat und Jodmethyl, ist in Alkohol leicht, in Wasser ziemlich schwer löslich und kristallisiert aus wässerigem Alkohol in mikroskopischen, sechsseitigen Täfelchen. *Prothebenol*, $C_{16}H_{10}O(CH_3O)(C_3H_7O)$, aus dem Jodmethylat und Alkali, kristallisiert aus Eisessig in mikroskopischen, rhombischen Täfelchen vom Schmelzp. 103 bis 105°; es bildet sich auch durch Erwärmen von Thebenol mit Natriumäthylat und Propyljodid auf dem Wasserbade. Durch Erhitzen von Thebeninchlorhydrat mit propylalkoholischer Salzsäure auf 100° erhält man ebenfalls Prothebeninchlorhydrat. II. *Morphothebaïn und seine Derivate. Morphothebaïn*, $(HO)(CH_3O)C_{16}H_{12}ON.CH_3$. Die Zusammensetzung dieser von Howard[1]) durch Einwirkung von Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffsäure auf das Thebaïn erhaltenen Base entspricht nicht der von Howard aufgestellten Formel $(HO)_2C_{17}H_{15}ON$, sondern der obigen, um CH_2 reicheren Formel. Sie kristallisiert aus Methylalkohol in langen, rhombischen, etwas bläulich gefärbten Kristallen vom Schmelzp. 192 bis 193°, ist in Methylalkohol und Benzol schwer löslich, in Natronlauge leicht löslich. Das Chlorhydrat, $C_{18}H_{19}O_3N.HCl$, kristallisiert aus Wasser in Nadeln vom

---

[1]) Ber. 17, 527 u. Inaug.-Diss., Marburg 1885; JB. f. 1884, S. 1390; f. 1886, S. 1713.

Schmelzp. 256 bis 260°. Das Jodhydrat, $C_{18}H_{19}O_3N.HJ$, kristallisiert aus sehr verdünntem Alkohol in mikroskopischen Nädelchen vom Schmelzp. 243 bis 244°. Das Bromhydrat, $C_{18}H_{19}O_3N.HBr$, kristallisiert aus Wasser in fast weißen Nädelchen vom Schmelzp. 270 bis 275°. *Triacetylmorphothebaïn*, $C_{24}H_{25}O_6N$, schmilzt nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 193 bis 194° (Howard 183°). *Morphothebaïnjodmethylat*, $C_{19}H_{22}O_3NJ$, bildet quadratische Täfelchen vom Schmelzp. 221 bis 222° und spaltet beim Schmelzen mit Kali Trimethylamin ab. — III. *Dihydrothebaïn und seine Derivate.* Das *Dihydrothebaïn*, $(CH_3O)_2C_{16}H_{14}ON.CH_3$, bildet sich bei der Reduktion des Thebaïns mit Natrium und Alkohol in der Wärme, löst sich leicht in Benzol, Alkohol, Chloroform und Aceton und scheidet sich aus Benzol auf Zusatz von Ligroin in Nädelchen vom Schmelzp. 154° ab. Das *Jodmethylat*, $C_{20}H_{26}O_3NJ$, kristallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 155 bis 160°; die aus Wasser umkristallisierte Substanz enthält 3 Mol. Wasser, schmilzt bei 75 bis 80° und geht beim Umkristallisieren aus Alkohol wieder in das Jodmethylat vom Schmelzp. 155 bis 160° über, das 1 Mol. Kristallalkohol enthält. Das aus Methylalkohol kristallisierte Jodmethylat schmilzt bei 154° und enthält 1 Mol. Methylalkohol. Wird das Jodmethylat vom Schmelzp. 155 bis 160° mit wässeriger, schwefliger Säure einige Minuten aufgekocht, so entsteht das *Jodhydrat des Isodihydrothebaïns*, $(CH_3O)(OH)C_{16}H_{13}ON(CH_3)_2.JH$, welches, aus heißem Wasser umkristallisiert, bei 230 bis 235° schmilzt. Die freie Base schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Ligroin-Benzol bei 138° und gibt mit Jodmethyl ein kristallinisches, bei 210 bis 215° schmelzendes Jodmethylat, welches beim Kochen mit Alkali Trimethylamin abspaltet. Durch Behandeln des Dihydrothebaïns mit verdünnter Salzsäure in der Kälte entsteht eine wenig beständige, *Isocodeïn* benannte Substanz von der Formel $C_{18}H_{21}O_3N = (CH_3O)(HO)C_{17}H_{17}ON$ (?). Das Isocodeïn bildet eine weiße, pulverige, amorphe Masse und schmilzt zwischen 70 bis 80°. ***Min.***

H. M. Gordin und A. B. Prescott. Hydrastinhexajodid und die Untersuchung von Hydrastis canadensis mittels titrierter Jodlösung für das Hydrastin und titrierter Jodkaliumlösung für das Berberin [1]). — Gießt man eine verdünnte Lösung von *Hydrastin* in eine Lösung von überschüssigem Jodjodkalium, so fällt *Hydrastinhexajodid*, $C_{21}H_{21}NO_6.HJ.J_5$, aus. Es ist ein dunkel-

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 732—741; Arch. Pharm. 237, 439—446; Amer. J. Pharm. 71, 257—266.

braunes Pulver, schwer löslich in Äther, Benzol und kaltem Chloroform, leichter in heißem Chloroform und Alkohol, leicht in Mischungen von Alkohol mit Chloroform oder Äther. In heißem Wasser schmilzt es zu einer harzigen Masse. Es ist nicht kristallisierbar. Zur Untersuchung von *Hydrastis canadensis* wird die zerkleinerte Wurzel in der schon früher [1]) angegebenen Weise extrahiert, nur wird das Chloroform durch absoluten Äther ersetzt, welcher nur das *Hydrastin* löst, während das Berberin zurückbleibt. Ersteres wird jodometrisch oder gewichtsanalytisch bestimmt, das *Berberin* wird mit Alkohol ausgezogen und aus der alkoholischen Lösung durch Aceton gefällt. Die Acetonverbindung wird mit verdünnter Essigsäure zersetzt und das Berberin aus der essigsauren Lösung durch titrierte Jodkaliumlösung als *Jodhydrat* gefällt, welches auch in überschüssiger Jodkaliumlösung vollkommen unlöslich ist. Das überschüssige Jodkalium wird durch titrierte Silberlösung gefällt und der Silberüberschuß mit Rhodanammonium bestimmt. Die Einzelheiten des Verfahrens werden ausführlich beschrieben. *Fa.*

O. Linde. Zur Hydrastinbestimmung in Extractum fluidum Hydrastis [2]). — Die Arbeit befaßt sich mit einer eingehenden Kritik und experimentellen Nachprüfung der Methode zur Bestimmung des *Hydrastins* im Hydrastisfluidextrakt von N. Rusting [3]). Der Verfasser kommt auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß die Menge des Hydrastins, welche sich bei dem Rustingschen Verfahren der Bestimmung entzieht, mindestens 10 Proz. vom gesamten Hydrastin beträgt, trotzdem die verschiedenen Fehlerquellen sich teilweise ausgleichen. Das Verfahren kann deshalb nicht empfohlen werden. *Gthr.*

N. Rusting. Über die Bestimmung des Hydrastins im Extractum Hydrastis fluidum [4]). — Es werden einige Abänderungsvorschläge zu des Verfassers Bestimmungsmethode des *Hydrastins* [5]) mitgeteilt, insbesondere der Vorschlag Smeets nachgeprüft, das eingedampfte Extraktgemisch statt mit Wasser mit 5 proz. Salzsäure aufzunehmen. Gegenüber Linde [6]) wird die Behauptung aufrecht erhalten, daß sich wohl im Hydrastis-Rhizom, nicht aber im Extrakt freies Hydrastin vorfindet, indem die Pflanzensäuren beim Perkolieren mit Spiritus gelöst werden und mit dem gleich-

---

[1]) Vergl. diesen JB., S. 2121. — [2]) Pharm. Centr.-H. 40, 97—101; vergl. auch JB. f. 1898, S. 2245. — [3]) Pharm. Centr.-H. 39, 787; vergl. JB. f. 1898, S. 2199. — [4]) Pharm. Centr.-H. 40, 365—370. — [5]) Daselbst 39, 787; JB. f. 1898, S. 2199. — [6]) Vergl. das vorangehende Referat.

falls gelösten Hydrastin in Verbindung treten. Im übrigen enthält die Arbeit eine Abwehr und Widerlegung der Einwände Lindes[1]) gegen die Methode des Verfassers. *Gthr.*

W. J. Pope und St. J. Peachey. Eine neue, partiell racemische Verbindung[2]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre aus anderer Quelle berichtet[3]). *Gthr.*

W. Scholtz. Über Pelosin[4]). — Das aus *Radix Pareirae bravae* gewonnene *Pelosin* ist, wie die Versuche des Verfassers zeigen, mit dem Bebeerin[5]) identisch. *Min.*

H. A. D. Jowett. Die Untersuchung pilocarpinhaltiger Präparate und die Eigenschaften des salpetersauren und salzsauren Pilocarpins[6]). — Zur Prüfung auf *Pilocarpin* werden dem betreffenden Präparat durch irgend ein Mittel die gesamten Alkaloide entzogen und der erhaltene Extrakt in einer geringen Menge einer gesättigten alkoholischen Lösung von salpetersaurem Pilocarpin gelöst. Die Lösung wird mit alkoholischer Salpetersäure angesäuert und nach Zusatz eines Kriställchens von salpetersaurem Pilocarpin zwei Stunden zum Kristallisieren beiseite gestellt. Wenn der Schmelzpunkt der ausgeschiedenen Kristalle über 170° liegt, so kann aus ihrem Gewicht direkt auf den Gehalt an Pilocarpin geschlossen werden. Das im Handel vorkommende *salpetersaure Pilocarpin* enthält in der Regel etwa 15 Proz. Verunreinigungen, vielleicht salpetersaures Pilocarpidin, von denen es sich aber, entgegen früheren Angaben, durch wiederholtes Umkristallisieren aus starkem Alkohol vollständig befreien läßt. Reines salpetersaures Pilocarpin schmilzt bei 178°, hat $[\alpha]_D = + 82{,}9°$ und löst sich in 6,4 Tln. Wasser von 20°. Reines *salzsaures Pilocarpin* schmilzt bei 204 bis 205°, hat $[\alpha]_D = + 91$, löst sich in weniger als seinem eigenen Gewicht Wasser und in 10 Tln. absoluten Alkohols, in Äther und Chloroform ist es nahezu unlöslich. Die Kristalle des Nitrats sind luftbeständig, diejenigen des Chlorhydrats trüben sich an feuchter Luft. Konzentrierte wässerige Lösungen beider Salze geben mit Ammoniak keinen Niederschlag, die des Nitrats auch nicht mit Kali- und Natronlauge. Die Lösung des Chlorhydrats gibt mit fixen Alkalien eine Abscheidung öliger Tropfen, welche sich aber rasch wieder auflösen. *Fa.*

---

[1]) Vergl. das vorangehende Referat. — [2]) Zeitschr. Krist. **31**, 11—14; Ref. Chem. Centr. **70**, I, 883. — [3]) Vergl. JB. f. 1898, S. 2255. — [4]) Arch. Pharm. **237**, 199—200. — [5]) Scholtz, daselbst **236**, 530; JB. f. 1898, S. 2224. — [6]) Pharm. J. **63**, 91—93.

Edwin S. Faust. Beiträge zur Kenntnis der Salamanderalkaloide [1]). — *Samandarin*, der im Hautdrüsensekret von Salamandra maculosa enthaltene giftige Stoff, ist vom Verfasser früher dargestellt worden [2]). Das *kristallwasserhaltige Sulfat* der Base $C_{52}H_{80}N_4O_2 + H_2SO_4$ oder $(C_{26}H_{40}N_2O)_2 + H_2SO_4$ wurde in feinen, langen Nadeln, das *wasserfreie Sulfat* in kleinen, büschel- oder sternförmig gruppierten Nadeln erhalten, die in Wasser schwer löslich sind und die spezifische Drehung —53,69° besitzen. Platinchlorid fällt aus der Chlorhydratlösung einen voluminösen, hellbraunen Niederschlag, wahrscheinlich $(C_{26}H_{40}N_2O.HCl)_2PtCl_4$, der über Schwefelsäure Salzsäure verliert und in die Verbindung $(C_{26}H_{40}N_2O)_2PtCl_4$ übergeht. Die Base fällt aus dem Sulfat als gelblich gefärbtes Öl aus. Beim Kochen des Sulfats mit konzentrierter Salzsäure tritt tiefblaue Färbung und Abscheidung eines ölartigen Körpers ein. — In naher Beziehung zum Samandarin steht das optisch inaktive *Samandaridin*, das in größerer Menge als das erstere im Salamanderorganismus auftritt. Aus 800 Tieren wurden 4 g Samandaridinsulfat und 1,8 g Samandarinsulfat gewonnen. Das in Wasser und Alkohol schwer lösliche Sulfat hat die Formel $(C_{20}H_{31}NO)_2 + H_2SO_4$ und kristallisiert in rhombischen Blättchen und Tafeln. Das *Golddoppelsalz*, $C_{20}H_{31}NO.HCl.AuCl_3$, ist aus der wässerigen Chlorhydratlösung ausfällbar. Mit Salzsäure tritt beim Kochen tiefblaue Färbung ein. Bei trockener Destillation mit Zinkstaub entsteht Isochinolin. Samandarin enthält im Molekül eine Methylpyridingruppe mehr als Samandaridin. *Gthr.*

W. Stoeder. Die Trennung von Brucin und Strychnin [3]). — Der Verfasser empfiehlt zur Trennung der beiden Alkaloide nicht die Fällung mit Ferrocyankalium, sondern die Methode von Keller [4]). Etwa 0,3 g des Gemenges werden in 10 ccm 10 proz. Schwefelsäure gelöst, nach dem Erkalten mit 1,5 ccm 50 proz. Salpetersäure versetzt und nach $1^1/_2$ stündigem Stehen alkalisch gemacht. Beim Ausschütteln mit Chloroform geht nur *Strychnin* in Lösung, Dinitrobrucin wird nicht extrahiert. *Gthr.*

Edward R. Squibb. Untersuchung von Nux vomica [5]). — 10 g der zerkleinerten Samen werden mit kalter 10 proz. Essigsäure ausgezogen, der Trockenrückstand in einem Gemisch von wässerigem Alkohol und Ammoniak gelöst und diese Lösung mit

[1]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 43, 84—92. — [2]) Daselbst 41, 229; JB. f. 1898, S. 2257. — [3]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 11, 1—5; Ref. Chem. Centr. 70, I, 506. — [4]) Pharm. Zeitg. 1893, Nr. 101. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 351—355.

einem Gemisch von Äther und Chloroform ausgeschüttelt. Der Verdunstungsrückstand wird mit 10 ccm $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure erwärmt und der Säureüberschuß mit $^1/_{10}$-Normalkalilauge, unter Anwendung von Blauholzlösung als Indikator, zurückgemessen, wobei als Grundlage das Mol.-Gew. 364 (Strychnin = 334, Brucin = 394) dient. *Fa.*

W. Harrison Martindale. Notiz über salzsaures Strychnin[1]). — Die Untersuchung einer größeren Zahl von Handelsmustern von *salzsaurem Strychnin* ergab, daß das Salz ohne Zersetzung und ohne Sublimation auf 130 bis 150° erwärmt werden kann. Der Gewichtsverlust betrug im höchsten Falle 7,79 Proz., woraus geschlossen wird, daß die Kristalle zum Teil 2 Mol. (8,86 Proz.), zum Teil $1^1/_2$ Mol. (6,79 Proz.) Kristallwasser enthalten. Beim Liegen an der Luft nehmen die entwässerten Kristalle genau die verlorene Wassermenge wieder auf. Ein Verwittern der wasserhaltigen Kristalle findet nicht statt. *Fa.*

A. Conrady. Strychninum nitricum natrio-salicylicum[2]). — Die Arbeit bringt eine vorläufige Mitteilung, daß *Strychninsalze* mit *Natriumsalicylat* leicht lösliche *Doppelverbindungen* geben. Die Doppelverbindung des Strychninum nitricum stellt einen amorphen Körper dar, in dem auch bei Vergrößerung kristallinische Struktur nicht wahrgenommen werden kann. Weitere Mitteilungen werden in Aussicht gestellt. *Gthr.*

P. F. Trowbridge. Über die Einwirkung des Methylenjodids auf Strychnin[3]). — Das Strychnin verbindet sich, wie bereits von Ménétriés[4]) gezeigt wurde, mit Äthylenbromid zu gleichen Molekülen zu Strychnin-Bromäthylbromid, $C_{21}H_{22}O_2N_2(Br)(C_2H_4Br)$. In analoger Weise hat Verfasser das *Strychnin-Jodmethyljodid*, $C_{21}H_{22}O_2N . N(J)(CH_2J)$ erhalten. Diese Verbindung entsteht, wenn Strychnin bei Gegenwart von etwas Methylalkohol mit der berechneten Menge Methylenjodid eine Stunde lang im Rohr erhitzt wird, oder wenn eine Lösung von Strychnin in Chloroform mit der berechneten Menge Methylenjodid versetzt und das Gemisch dann einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen bleibt. Das Strychnin-Jodmethyljodid bildet ein weißes, kristallinisches Pulver, welches schwer löslich in Chloroform, leicht löslich in siedendem Wasser und in heißem, verdünntem Alkohol ist. Beim Kochen mit Wasser verliert es einen

[1]) Pharm. J. 62, 120. — [2]) Apoth.-Zeitg. 14, 492. — [3]) Arch. Pharm. 237, 617—622; vergl. auch W. Goehlich, daselbst 236, 639; JB. f. 1898, S. 2435. — [4]) J. pr. Chem. 85, 230.

Teil des Jods bezw. des addierten Methylenjodids. Aus einer gesättigten Lösung in heißem Wasser oder verdünntem Alkohol scheidet sich der Körper in weißen, feinen, nadelförmigen Kristallen ab, welche bei 212° schmelzen. Silbernitrat scheidet aus der Lösung des Körpers nur 1 At. Jod als Jodsilber aus. *Strychnin-Jodmethylchlorid*, $C_{21}H_{22}O_2N.N(Cl)(CH_2J)$, entsteht aus obigem Jodid durch Digestion mit Chlorsilber in wässeriger Lösung und bildet weiße, nadelförmige, in Wasser sehr leicht lösliche Kristalle, welche bei 270° noch nicht schmelzen. Das Goldsalz, $C_{21}H_{22}O_2N_2.CH_2J.Cl.AuCl_3$, ist ein amorpher, gelber, in Wasser kaum löslicher Niederschlag; das Platindoppelsalz, $(C_{21}H_{22}O_2N_2.CH_2J.Cl)_2PtCl_4$, ist ein rötlichgelber, amorpher, in Wasser kaum löslicher Niederschlag. Das Quecksilberdoppelsalz, $(C_{21}H_{22}O_2N_2.CH_2J.Cl)_2.3HgCl_2$, ist weiß und kristallinisch; fügt man der heißen, salzsäurehaltigen Lösung dieses Salzes noch etwas Quecksilberchloridlösung zu, so scheidet sich ein Doppelsalz der Formel $C_{21}H_{22}O_2N_2.CH_2J.Cl.HgCl_2$, in nadelförmigen Kristallen ab. *Strychnin-Jodmethylbromid*, $C_{21}H_{22}O_2N_2BrCH_2J$, entsteht, wenn das ursprüngliche Jodid mit frisch gefälltem Silberoxyd behandelt und das Filtrat mit Bromwasserstoffsäure schwach angesäuert wird; weiße, nadelförmige Kristalle (aus Wasser). *Strychnin-Jodmethylsulfat*, $C_{21}H_{22}O_2N_2(CH_2J)(HSO_4)$, aus der Ammoniumbase und Schwefelsäure, bildet weiße, nadelförmige Kristalle. Das *Jodmethylchromat*, $C_{21}H_{22}O_2N_2(CH_2J)(HCrO_4)$, aus dem Chlorid und Kaliumdichromat, bildet einen gelben Niederschlag. Das *Jodmethylnitrat*, $C_{21}H_{22}O_2N_2.CH_2J.NO_3$, aus dem Jodmethyljodid und Silbernitrat, scheidet sich in farblosen Nadeln ab. *Min.*

P. F. Trowbridge. Über das Verhalten des Jodoforms und Chloroforms gegen Strychnin [1]. — Das bereits von Lextrait [2] dargestellte *Jodoformstrychnin*, $3C_{21}H_{22}O_2N_2.CHJ_3$, bildet sich aus den Komponenten auch in Chloroformlösung und scheidet sich auf Zusatz von Äther als rotbrauner, kristallinischer Niederschlag ab; es löst sich in Alkohol nur schwer und unter Zersetzung auf. Beim Kochen mit Alkohol bildet sich ein stabileres Produkt von der Formel $2C_{21}H_{22}O_2N_2.CHJ_3$, welches in dunkelrotbraunen Blättchen kristallisiert. Beim Erhitzen im Capillarrohr schwärzen sich beide Verbindungen bei 200° und schmelzen bei etwa 220°. Beim Digerieren mit wässeriger Silbernitratlösung geben beide Verbindungen den gesamten Gehalt an Jod als

[1] Arch. Pharm. 237, 622—625. — [2] Compt. rend. 92, 1057; JB. f. 1881, S. 961.

Jodsilber ab. — Durch Erhitzen von Strychnin mit Chloroform auf 150° im Rohr entsteht die Verbindung $C_{21}H_{22}O_2N_2 . HCl . CHCl_3$, welche prismatische Kristalle bildet. Aus diesem Körper wird die Hauptmenge des Chloroforms schon bei gewöhnlicher Temperatur abgegeben, die letzten Spuren davon bleiben dagegen selbst nach längerem Erhitzen auf 100° noch gebunden. *Min.*

Iwan Kondakow. Zur Vitalischen Veratrinreaktion[1]). — Behandelt man *Veratrin* mit konzentrierter (1,4) oder rauchender Salpetersäure, und verdampft man die dabei erzielten Produkte bei gewöhnlicher Temperatur oder auf dem Wasserbade, so erhält man einen gelblichen Rückstand; letzterer nimmt beim Anfeuchten mit einer alkoholischen Kalihydratlösung (1 : 10) eine blutrote Färbung an, welche beim Operieren mit einer größeren Menge des Materials ins Himbeerrot spielt. Gleichzeitig macht sich bei dieser Reaktion beim Eindampfen des Spiritus ein starker Geruch nach Coniin bemerkbar[2]). — Die himbeerrote Farbe ist noch bei einem Gehalte von 0,0013 Veratrin auf 1 ccm bemerkbar, während man den Geruch nach Coniin noch bei einem Gehalte von 0,00025 Veratrin auf 1 ccm deutlich erkennen kann. Das entstandene Coniin wurde aus den Reaktionsprodukten durch Ausschütteln mit Äther isoliert. *Min.*

Martin Freund und Heinrich P. Schwarz. Beitrag zur Kenntnis des Cevadins[3]). — Das *Cevadin*, $C_{34}H_{49}O_9N$, kristallisiert mit 2 Mol. Kristallalkohol, die bei 130 bis 140° vollständig entweichen. Die so getrocknete Substanz zeigte den von E. Schmidt[4]) angegebenen Schmelzp. 205°. Auch durch Kochen der gepulverten Verbindung mit Wasser läßt sich der Kristallalkohol leicht und schnell austreiben. Das Cevadin enthält keine Methoxylgruppen und keine am Stickstoffatom haftende Methylgruppe. Das Jodmethylat des Cevadins bildet eine weiße, kristallinische Masse und schmilzt bei 230° unter Zersetzung; es ist in viel heißem Wasser löslich und scheidet sich beim Erkalten kristallinisch ab; in verdünntem Alkali ist es leicht löslich. Beim Kochen von Cevadin mit alkoholischer Kalilauge erhielten die Verfasser neben einer Mischung von Tiglin- und Angelikasäure das *Cevin*, $C_{27}H_{43}O_8N + 3^1/_2 H_2O$. Diese Spaltbase kristallisiert aus sehr verdünntem Alkohol triklin hemiëdrisch (asymmetrisch) und verwandelt sich beim Erhitzen auf 165 bis 170° in ein Harz, welches erst bei 195

[1]) Chemikerzeit. 23, 4. — [2]) Vergl. auch Kunz-Krause, Pharm. Centr.-H. 39, 841; JB. f. 1898, S. 2201. — [3]) Ber. 32, 800—806. — [4]) Arch. Pharm. 215, 516; JB. f. 1877, S. 890.

bis 200° schmilzt. Das Cevin ist in verdünnten Säuren leicht löslich; die wässerige Lösung reagiert stark alkalisch und trübt sich beim Erwärmen. Ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung werden in der Wärme reduziert. In Alkohol ist die Base leicht löslich; mit überschüssiger Kalilauge oder Natronlauge gibt sie Alkaliverbindungen. Das Cevinkalium, $C_{27}H_{41}O_8NK_2$, bildet feine Nadeln, zersetzt sich bei 246° und wird von Wasser und Alkohol partiell dissoziiert. Das Cevinnatrium zersetzt sich erst gegen 260 bis 265°. Cevinchlorhydrat, $C_{27}H_{43}O_8N.HCl + 2H_2O$, bildet Nadeln vom Schmelzp. 240°. Das *Jodmethylat*, $C_{27}H_{43}O_8N.CH_3J$, scheidet sich aus der Lösung in wenig absolutem Alkohol auf Ätherzusatz in Kristallen ab, die sich gegen 240 bis 250° zersetzen. Bezüglich des von E. Falk untersuchten physiologischen Verhaltens von Cevadin und Cevin vergl. das Original. *Min.*

L. Spiegel. Über die Alkaloide der Yohimbeherinde[1]). — Das *Yohimbin*, $C_{23}H_{32}O_4N_2$ oder $C_{22}H_{30}O_4N_2$, geht beim Erwärmen auf 120 bis 130° oder bei der Verwandlung in das Chlorhydrat in ein *Anhydrid* von der Formel $C_{23}H_{30}O_3N_2$ oder $C_{22}H_{28}O_3N_2$ über. Die Base zeigt in alkoholischer Lösung $[\alpha]_D = 50{,}9°$ (für 1 proz. Lösung bei 188,6 mm Länge beobachtet 1,95°), in salzsaurer Lösung $[\alpha]_D = 103{,}4°$. Das reine Chlorhydrat schmilzt bei 295 bis 300° (uncorr.) unter Zersetzung. Das Yohimbin enthält eine Methoxylgruppe und ist, wie die Bildung eines Jodmethylats (gelbliches, kristallinisches, in heißem Wasser ziemlich leicht lösliches Pulver) zeigt, eine tertiäre Base. Beim Behandeln des Yohimbins mit Acetylchlorid entsteht ein kristallinisches, bei 133° schmelzendes *Acetylderivat*. Beim Kochen mit mäßig verdünnter Salzsäure (1:2) erleidet Yohimbin keine Veränderung, ebensowenig durch alkoholische Salzsäure. Dagegen wird es durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 180° zersetzt. Bei der Oxydation mit Salpetersäure erhält man ein Gemisch von Säuren, die farblos bis gelbbraun und schwer zu trennen sind; mit Kaliumbichromat in verdünnter schwefelsaurer Lösung entsteht Ameisensäure. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhielt Verfasser neben sehr geringen Mengen einer in Äther löslichen, in weißen Nädelchen vom Schmelzp. 85° kristallisierenden Säure zwei in Äther unlösliche Säuren. *Yohimbinsäure*, $C_{20}H_{24}O_6N_2$, und *Noryohimbinsäure*, $C_{19}H_{20}O_7N_2$. Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol bei Siedehitze liefert das

[1]) Chemikerzeit. 23, 59—60 u. 81—82.

Yohimbin eine in feinen, seideglänzenden Nädelchen kristallisierende Substanz vom Schmelzp. 106 bis 108°. Die Versuche, Kondensationsprodukte des Yohimbins mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin darzustellen, verliefen resultatlos. Zum Schluß beschreibt Verfasser die Methode zur Darstellung und Reinigung des *Yohimbenins*, $C_{35}H_{45}O_6N_3$, des zweiten Alkaloids der Yohimbeherinde. Die Base bildet eine schwach gelblich gefärbte Masse, schmilzt bei 135°, löst sich in Chloroform und Äther fast farblos, mit kaum wahrnehmbarer grünlicher Fluorescenz. Yohimbenin löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit schwacher Gelbfärbung und enthält zwei Methoxylgruppen. *Min.*

Furfuran-, Cumaron-, Thiophengruppe.

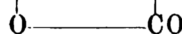
G. André. Furfuralkohol [1]). — Dieser Alkohol läßt sich am reinsten nach dem Verfahren von Wissel und Tollens [2]) herstellen. Seine Verbrennungswärme beträgt 612,78 Cal. Seine Bildungswärme ergibt sich aus seinen Elementen zu 65,72 Cal. Die Bildungswärme von Furfurol beträgt 49 Cal., von Pyromucinsäure 115,4 Cal. Die Differenz zwischen dem Aldehyd und dem Alkohol ist also 16,02, zwischen dem Alkohol und der Säure 49,68 Cal. Ähnliche Differenzen in den Bildungswärmen bestehen zwischen Benzoësäure, Benzaldehyd und Benzylalkohol, zwischen Glycolsäure und Glycol, zwischen Amylalkohol, Valeral und Isovaleriansäure, zwischen Arabit und Arabinose. Berthelot und Rivals haben Arabinose und Furfurol verglichen und haben gezeigt, daß die Differenz ihrer Bildungswärmen (259,4 — 49,7 = 209,7) dem Austritt von 3 Mol. Wasser (207) entspricht. Verfasser vergleicht Arabit mit *Furfuralkohol* und findet, daß ihre Bildungswärme um den gleichen Betrag differieren. Verfasser gibt noch folgende physikalische Daten. Die Lösungswärme des Furfuralkohols beträgt in Wasser von 13° + 0,715 Cal., die von Furfurol — 0,075 Cal. Die spezifische Wärme von Furfuralkohol beträgt im Mittel zwischen 14 und 90° 0,505, die Molekularwärme also 49,5 Cal. Für Furfurol sind die entsprechenden Zahlen 0,401 und 38,5 Cal. *Op.*

Gustav Lindauer. Über ein Glycol und Aldol der Furanreihe [3]). — An Stelle der von G. Schmidt beschriebenen Konden-

[1]) Compt. rend. **128**, 1035—1038; Bull. soc. chim. [3] **21**, 583—586. — [2]) JB. f. 1892, S. 1471. — [3]) Wien. Akad. Ber. **108**, 733—740.

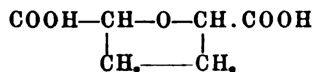
sation von Acetaldehyd und Propionaldehyl untersucht Verfasser die von Isobutylaldehyd mit Furfurol. Bei der Kondensation unter Einwirkung von alkoholischem Kali entsteht neben Furfurcarbinol und Brenzschleimsäure in einer Ausbeute von 60 Proz. ein weißer Körper vom Schmelzp. 64°, der bei 257° unzersetzt siedet. Nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung hat der Körper die Zusammensetzung $C_9H_{14}O_3$. Bei der Acetylierung entsteht ein farbloses Öl, das unter 42 mm Druck bei 176 bis 177° siedet und zwei Acetylgruppen enthält. Bei der Oxydation mit Permanganat in saurer wie in neutraler Lösung liefert das Glycol eine Oxysäure, deren Isolierung nicht gelang. Nach dem Verfasser ist bei der Kondensation ein primär-sekundäres β-Glycol, und zwar *Propan-1-3-Diol (3-Furfur-2-Dimethyl)* entstanden. — Bei der Kondensation von Furfurol mit Butyraldehyd in Gegenwart von Pottasche entsteht ein dickes Öl von bräunlicher Färbung, das sich bei der Destillation — auch unter vermindertem Druck — zersetzt. Bei der Reduzierung mit Natriumamalgam liefert das Aldol das durch alkoholisches Kali entstandene Glycol. Wegen der leichten Zersetzbarkeit des Aldols gelang es nicht, die Carbonylgruppe mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin nachzuweisen. *Op.*

Bevan Lean. Dibrombutantetracarbonsäureester und die Synthese des Tetrahydrofurfuran-α,α'-dicarbonsäureesters[1]. — Die Lösung von Butantetracarbonsäureester in Chloroform liefert bei der Behandlung mit Brom *α,α'-Dibrombutantetracarbonsäureester*, $[CH_2.CBr(COOC_2H_5)_2]_2$, vom Schmelzp. 83°. Erwärmt man diese Dibromverbindung mehrere Stunden mit einer konzentrierten Barythydratlösung, so erhält man das unlösliche Baryumsalz der *Dihydroxybutantetracarbonsäure*. Dieses Salz liefert bei der Behandlung mit Schwefelsäure die freie Säure $(COOH)_2C(OH).CH_2.CH_2.C(OH).(COOH)_2$. Dampft man die saure Lösung ein, so erhält man in langen Nadeln das Monolacton, $(COOH)_2.C.CH_2.CH_2C(OH)$



.COOH, dessen Schmelzpunkt bei 156° liegt. Beim Eindampfen der Lösung des Lactons erhält man Kristalle von der Zusammensetzung $C_6H_8O_6$. Die Verbindung ist nicht das δ-Lacton der Dihydroxyadipinsäure, sondern, da sie ein Silbersalz von der Zusammensetzung $C_6H_6Ag_2O_5$ liefert, die *Tetrahydrofurfuran-α,α'-dicarbonsäure:*

COOH—CH—O—CH.COOH



[1]) Chem. News 80, 263.

Da die Verbindung keinen bestimmten Schmelzpunkt besitzt, so muß die Anwesenheit von stereoisomeren Säuren angenommen werden, die durch fraktionierte Kristallisation aus Wasser getrennt werden können. Es wurden isoliert die Tetrahydrofurfuran-α,α'-dicarbonsäure, $C_6H_8O_5$, vom Schmelzp. 123 bis 125° und das Monohydrat einer Säure, $C_6H_{10}O_6$, vom Schmelzp. 63 bis 64°. Das Monohydrat liefert beim Stehen über Schwefelsäure eine Tetrahydrofurfuran-$\alpha\alpha'$-dicarbonsäure vom Schmelzp. 93 bis 95°, die an der Luft sich in das Monohydrat zurückverwandelt. Dieser Fall von geometrischer Isomerie scheint der erste in der Furfuranreihe zu sein. — Zum Schluß bespricht Verfasser die Untersuchungen Tiemanns über Iso- und Norisosaccharinsäure, die nach Lean wahrscheinlich Derivate der β,β'-Dihydroxytetrahydrofurfuran-α,α'-dicarbonsäure sind. *Op.*

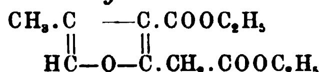
H. B. Hill. Zur Darstellung und Reduktion der Dehydroschleimsäure[1]). — Die bisher bekannt gewordenen Verfahren zur *Darstellung der Dehydroschleimsäure* sind wenig befriedigend oder sehr langwierig. J. K. Phelps hat gefunden, daß die Reaktion bei Anwendung von Brom- statt Chlorwasserstoffsäure viel schneller verläuft. Kocht man saures zuckersaures[2]) Kali mit 4 Tln. Bromwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,49 am Rückflußkühler, so werden nach acht Stunden etwa 20 Proz., nach 16 Stunden 26 Proz. des Kaliumsalzes an reiner Säure erhalten. Die Dehydroschleimsäure wird aus dem schwarzen Reaktionsprodukt als Calciumsalz ausgezogen. A. S. Wheeler hat die beiden von Seelig[3]) durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Dehydroschleimsäuren erhaltenen Säuren von den Schmelzp. 146 und 173°, deren Bildung Schrötter[4]) nicht bestätigt fand, ohne Schwierigkeit gewonnen. Die höher schmelzende Isomere entsteht aus der niedriger schmelzenden durch die Einwirkung von Ätznatron, langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen. Sie geben mit Brom schön kristallisierende Additionsprodukte vom Schmelzp. 145 bezw. 207°, die aus heißem Wasser umkristallisiert werden können und dann den Formeln $C_6H_6Br_2O_5 + H_2O$ bezw. $C_6H_6Br_2O_5 + 2\,H_2O$ entsprechen. *S.*

Franz Feist und W. Mohr. Synthese einiger Furfuranderivate[5]). — Als analog der von Hantzsch untersuchten Reaktion von Chloraceton, Ammoniak und Acetessigester die Einwirkung

---

[1]) Ber. 32, 1221—1222; vergl. auch JB. f. 1898, S. 2269. — [2]) Daß dieses Salz gemeint ist, scheint aus dem Zusammenhange hervorzugehen. — [3]) JB. f. 1879, S. 662. Daselbst ist statt Dihydroschleimsäure zu lesen Dehydroschleimsäure. — [4]) JB. f. 1888, S. 1873. — [5]) Ber. 32, 1766—1769.

von Acetondicarbonsäureester auf Chloraceton und Ammoniak studiert wurde, ergab es sich, daß nur wenig Pyrrolderivate gebildet wurden. In der Hauptsache entstand ein Furfuranderivat, nämlich *2-Methylfurfuran-4-essig-3-carbonsäurediäthylester:*



Der Ester siedet unter einem Druck von 25 mm bei 177 bis 179°. Die Konstitution des Esters ist dadurch bewiesen worden, daß er bei der Verseifung mit Alkali ein Gemenge einer Estersäure und einer Dicarbonsäure liefert. Die Dicarbonsäure, $C_8H_8O_5$ *(Methylfurfuranessigcarbonsäure)* bildet Nadeln vom Schmelzp. 196,5°. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt verliert sie 1 Mol. Kohlensäure und geht in die von Feist[1]) bereits auf anderem Wege dargestellte *2-4-Dimethylfurfuran-3-carbonsäure* ($C_7H_8O_3$) vom Schmelzp. 122° über. Die durch Verseifung erhaltene Estersäure $C_{10}H_{12}O_5$ *(Methylfurfuranessigcarbonsäureester)* kristallisiert in triklinen Kristallen, die von Riva genau kristallographisch untersucht wurde. Der Schmelzpunkt liegt bei 109°. Beim Erhitzen für sich geht die Estersäure unter Abgabe von Kohlendioxyd in einen Monocarbonsäureester über, der beim Verseifen ebenfalls die 2-4-Dimethylfurfuran-3-carbonsäure gibt. Hierdurch ist die Konstitution der Estersäure als eine 2-Methylfurfuran-4-essigsäure-3-carbonsäureester festgelegt. — Durch vorliegende Untersuchung, durch das gleichzeitige Entstehen eines Derivates des 2-4-Dimethylfurfurans neben geringen Mengen eines 2-5-Dimethylpyrrolderivates ist bewiesen, daß die Kondensation des Chloracetons in zwei Richtungen, sowohl mit der Methylengruppe der Ketonformel des Acetondicarbonsäureesters wie auch mit der Hydroxylgruppe seiner Enolformel, stattfindet. *Op.*

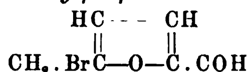
C. F. Croß, E. J. Bevan und Thr. Heiberg. Oxydation von Furfurol durch Wasserstoffsuperoxyd[2]). — Behandelt man eine 2- bis 3proz. wässerige Lösung von *Furfurol* mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart einer geringen Menge von Eisensulfat, so geht beim Erwärmen auf 40° die Oxydation rasch vor sich, und nach kurzer Zeit läßt sich mit Anilinacetat kein Aldehyd mehr nachweisen. Es werden 2 bis 3 Mol. Wasserstoffsuperoxyd auf 1 Mol. Aldehyd verbraucht. Mit Phenylhydrazin entsteht ein orangeroter Niederschlag, der das Hydrazon des *Monohydroxyfurfurols*, $C_4OH_2(OH).COH$, darstellt. Das Hydrooxyfurfurol gibt in salzsaurer Lösung mit Phloroglucin und mit Resorcin ähnliche Farbreaktionen

---

[1]) JB. f. 1893, S. 772. — [2]) Chem. Soc. J. 75, 747—753.

wie Lignocellulose, mit der es in enger Beziehung zu stehen scheint. Neben dem Aldehyd wurde die *Hydroxybrenzschleimsäure*, $C_5H_4O_4$, in Form ihres Blei- und Baryumsalzes isoliert. *Op.*

Henry J. Horstmann Fenton und Mildred Gostling. Brommethylfurfurol[1]). — Da, wie Verfasser früher[2]) gefunden, gewisse Kohlenhydrate bei der Einwirkung von Bromwasserstoff in ätherischer Lösung eine purpurne Färbung liefern, so wurde untersucht, ob diese Reaktion nicht zur Unterscheidung der Kohlenhydrate dienen könne. Mit Lävulose, Sorbose, Rohrzucker entsteht die purpurne Färbung in kurzer Zeit; mit Dextrose, Galactose, Milchzucker, Maltose, Dextrin bildet sich eine dunkelbraune Färbung, die allmählich durch Rot in Purpur übergeht. Die färbende Substanz konnte isoliert werden und bildet goldgelbe Kristalle vom Schmelzp. 59,5 bis 60,5°. Nach den Analysen und den Molekulargewichtsbestimmungen besitzt der Körper die Zusammensetzung $C_6H_5BrO_2$, und aus seinem Verhalten ergibt sich, daß die Verbindung *ω-Brom-δ-methylfurfurol:*



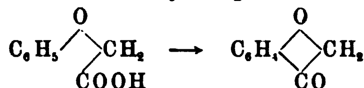
ist. Beim Behandeln mit alkoholischer Silbernitratlösung entsteht eine Verbindung, die einige Ähnlichkeit mit dem von Düll[3]) beschriebenen Hydroxymethylfurfurol zeigt. Bei der Oxydation mit Silberoxyd entsteht ω-Hydroxymethylbrenzschleimsäure. Bedeckt man die Kristalle mit Wasser und leitet schweflige Säure ein, so gehen die Kristalle in Lösung und durch Extrahieren mit Äther kann eine Substanz isoliert werden, die, aus heißem Wasser umkristallisiert, goldgelbe Nadeln vom Schmelzp. 116,5 bis 117,5° bildet. In alkoholischer oder wässeriger Lösung geben diese Kristalle mit Alkalien eine prächtig blaue Färbung. Die Substanz, deren Natur noch weiter untersucht werden soll, besitzt nach den Analysen und der Molekulargewichtsbestimmung die Zusammensetzung $C_{11}H_8O_4$. *Op.*

R. Marquis. Benzoylfurfuran[4]). — Bei der Einwirkung von Brenzschleimsäurechlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht das *Benzoylfurfuran*, $C_4H_3O.CO.C_6H_5$, eine farblose, ölige Flüssigkeit, die bis —15° nicht fest wird und mit der Zeit sich bräunt. Sie siedet unter 43 mm Druck bei 185°, unter 19 mm bei 164°. Die Dichte beträgt bei 19° 1,183. Bei der Oxydation mit Permanganat bilden sich Benzoësäure und eine andere,

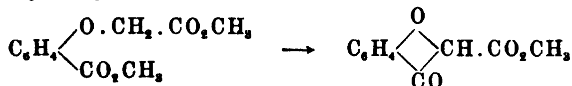
[1]) Chem. Soc. J. 75, 423—433. — [2]) JB. f. 1898, S. 1312. — [3]) JB. f. 1895, S. 1341. — [4]) Compt. rend. 129, 111—113.

nicht untersuchte Säure vom Schmelzp. 52°. Das Oxim ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Die gelben Nadeln schmelzen bei 132° und zersetzen sich bei etwas höherer Temperatur. Bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid entstehen zwei Acetylderivate vom Schmelzp. 68 und 109°. Durch Reduktion des Oxims in alkoholischer Lösung mit Natrium entsteht das *Phenylfurfurylamin*, $C_4H_3O.CH(NH_2).C_6H_5$. Die so erhaltene farblose Base, die sich selbst im Dunkeln bräunt, siedet unter 43 mm Druck bei 167 bis 168°, unter 17 mm bei 144°. Die Base verliert nach einigen Wochen von selbst Ammoniak. Das Chlorhydrat bildet leicht lösliche, kleine Prismen, das Chlorplatinat goldgelbe Lamellen, die in heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser wenig löslich sind. Essigsäureanhydrid gibt mit der Base ein bei 127° schmelzendes Acetylderivat. *Op.*

P. Friedländer. Über Darstellung von Ketocumaran und analogen Verbindungen[1]. — Das vom Verfasser und Neudörfer[2] aus o-Nitrophenylpropiolsäure dargestellte Ketocumaran entsteht in sehr geringer Ausbeute auch bei der Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Phenoxylessigsäure:



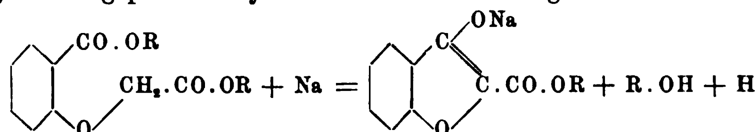
Sehr viel glatter bildet sich dagegen ein Derivat des Ketocumarans, wenn man Natrium oder Natriumalkoholat auf den Ester der Phenoxylessig-o-carbonsäure einwirken läßt:



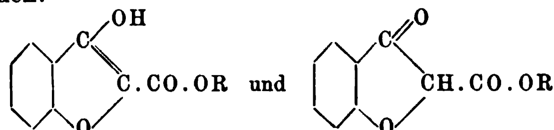
Der hierbei zunächst entstehende *Ketocumarancarbonsäuremethylester*, $C_{10}H_8O_4$, schmilzt bei 105° und geht durch Verseifen mittels Alkalien in *Ketocumarancarbonsäure*, letztere sehr leicht in *Ketocumaran*, $C_8H_6O_2$, vom Schmelzp. 97° über. Der in derselben Weise dargestellte *Äthylester* der Ketocumarancarbonsäure, $C_{11}H_{10}O_4$, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in seideglänzenden Nadeln oder Blättchen vom Schmelzp. 65°, ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig. Die obige Synthese des Ketocumarans ist ganz analog der des Indoxylcarbonsäureesters aus Anilidoessig-o-carbonsäureester und Natrium[3]. *Min.*

[1] Ber. 32, 1867—1869. — [2] Ber. 30, 1077; JB. f. 1897, S. 2479. — [3] Vergl. D. Vorländer und R. v. Schilling, Ann. Chem. 301, 349; JB. f. 1898, S. 2340.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Ketocumarancarbonsäureestern der Benzol- und Naphtalinreihe. [D. R.-P. Nr. 105200][1]). — Bei der Einwirkung von Natrium oder Natriumalkoholat auf die neutralen Ester der Salicylessigsäure und analog zusammengesetzter gepaarter Oxysäuren tritt zunächst folgende Reaktion ein:



Die Natriumverbindung wird durch verdünnte Säure zerlegt und der Ester, für welchen zwei tautomere Formeln in Betracht kommen, abgeschieden:



Wie Salicylessigsäureester verhält sich auch der aus β-Oxynaphtoësäure und Chloressigester darstellbare β_1-Naphtoxylessigsäure-β_2-carbonsäureester. Die *Ketocumaranderivate* sollen zur Herstellung von Farbstoffen verwendet werden. *Sd.*

F. Herstein und St. v. Kostanecki. Über das 4′-Methoxybenzalcumaranon[2]). — Anisaldehyd vereinigt sich mit o-Oxyacetophenon in Gegenwart von Alkohol und 50proz. Natronlauge und es entsteht das Natriumsalz des *2′-Oxyanisalacetophenons*, $C_{16}H_{14}O_3$, hellorange Tafeln vom Schmelzp. 93 bis 94°. Das *2′-Acetoxyanisalacetophenon*, $C_{18}H_{16}O_4$, farblose Prismen vom Schmelzp. 84°, addiert leicht 1 Mol. Brom und dieses Dibromid, $C_{18}H_{16}Br_2O_4$, liefert beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge das *4′-Methoxybenzalcumaranon*, $C_{16}H_{12}O_3 = C_6H_4{<}{}^{O}_{CO}{>}C : CH.C_6H_4.OCH_3$. Die gelb gefärbten Nadeln schmelzen bei 133,5 bis 134,5°. Alle Eigenschaften des Körpers beweisen, daß hier kein Flavonderivat vorliegt. — Vereinigt man Äthylsalicylaldehyd mit o-Oxyacetophenon, so erhält man das *2′-Oxy-2-äthoxybenzalacetophenon*, $C_{17}H_{16}O_3$. Die gelben Nadeln schmelzen bei 61°. Aus dem daraus hergestellten 2′-Acetoxy-2-Äthoxybenzalacetophenon vom Schmelzp. 68° gelang es jedoch nicht, ein Dibromid im kristallisierten Zustande zu erhalten. *Op.*

[1]) Patentbl. 20, 958. — [2]) Ber. 32, 318—321.

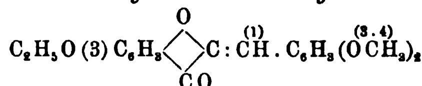
W. Feuerstein und St. v. Kostanecki. Über das Piperonalcumaranon[1]. — o-Oxyacetophenon vereinigt sich mit Piperonal in Gegenwart von Alkohol und 50proz. Natronlauge, und es entsteht das Natriumsalz des *2'-Oxypiperonalacetophenons*, $C_{16}H_{12}O_4$, das aus Alkohol in tiefgelben Nadeln vom Schmelzp. 137 bis 138° kristallisiert. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das *2'-Acetoxypiperonalacetophenon*, $C_{18}H_{14}O_5$, gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 95 bis 96,5°, dessen *Dibromid*, $C_{18}H_{14}Br_2O_5$, beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge das *Piperonalcumaranon*, $C_{16}H_{10}O_4 = C_6H_4{<}^{O}_{CO}{>}C:CH.C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2$, bildet. Die intensiv gelben Nadeln schmelzen bei 192°. Dafür, daß der Körper kein Flavonderivat ist, spricht die intensiv gelbe Farbe der Kristalle (die neutralen Äther der Oxyflavone sind weiß), die eosinrote Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure (alle bisher bekannten Oxyflavone geben rein gelbe Lösung) und das Verhalten beim Kochen mit Natriumalkoholat, wobei ein alkaliunlösliches Harz entsteht, während die Oxyflavone alkalilösliche Produkte bilden. *Op.*

T. Emilewics und St. v. Kostanecki. Über das 3-Äthoxypiperonalcumaranon[2]. — Während Benzalresacetophenonmonoäthylätherdibromid bei der Einwirkung von alkoholischem Kali, wie die Verfasser früher gezeigt haben, unter Bildung eines sechsgliedrigen sauerstoffhaltigen Ringes das 3-Äthoxyflavon bildet, entsteht aus der entsprechenden Piperonalverbindung unter Schließung eines fünfgliedrigen Ringes das *3-Äthoxypiperonalcumaranon*, $C_{18}H_{14}O_5 = C_2H_5O.C_6H_3{<}^{O}_{CO}{>}C:CH.C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2$. Die strohgelben Nadeln vom Schmelzp. 150° lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit eosinroter Farbe. — Von dem Päonol (Resacetophenonmonomethyläther) lassen sich analoge Derivate herstellen. Das *Benzalpäonol*, $C_{16}H_{14}O_3$, bildet tiefgelbe Nadeln vom Schmelzp. 105°. Das *Acetylbenzalpäonol*, $C_{18}H_{16}O_4$, kristallisiert aus Alkohol in schwach gelblich gefärbten Nadeln vom Schmelzp. 83 bis 84°. Das *Acetylbenzalpäonoldibromid*, $C_{18}H_{16}O_4Br_2$, entsteht durch Anlagerung von 2 At. Brom in Schwefelkohlenstofflösung. Die weißen Nadeln schmelzen bei 130,5 bis 131,5°. Beim Behandeln mit alkoholischem Kali liefert dieses Dibromid das 3-Methoxyflavon. — Das *Piperonalpäonol*, $C_{17}H_{14}O_5$, Nadeln, die bei 148,5° schmelzen, liefert ein *Acetylpiperonalpäonol*, $C_{19}H_{16}O_6$, hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 158 bis 159°. Das *Acetylpiperonalpäonol-*

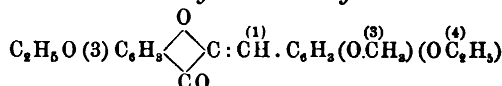
[1] Ber. 32, 315—317. — [2] Daselbst, S. 309—314.

dibromid, $C_{19}H_{16}O_6Br_2$, weiße Nädelchen vom Schmelzp. 137 bis 138°, wird durch Zusatz von 1 Mol. Brom zu dem in Chloroform gelösten Acetylderivat erhalten. Dieses Dibromid liefert beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge das schon von Friedlaender und Brüll[1]) beschriebene *3-Methoxypiperonalcumaranon*, $C_{17}H_{12}O_6$, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 176°. — Während die Oxyflavone beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Natriumalkoholat sich leicht in eine Oxyketon- und eine aromatische Säure spalten, liefern die Cumaranonderivate ein alkaliunlösliches Harz. *Op.*

St. v. Kostanecki und A. Rózycki. Über einige Alkyläther des 3.3'.4'-Trioxybenzalcumaranons[2]). — *2'-Oxy-4'-äthoxy-3.4-dimethoxychalkon*, $C_2H_5O\,(4')\,C_6H_3{<}{}^{(2')\,OH}_{(1')\,CO.CH:\overset{1}{C}H.C_6H_3(\overset{3.4}{O}CH_3)_2}$, entsteht als Natriumsalz durch Kondensation von Resacetophenonmonoäthyläther und Methylvanillin in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natronlauge; es kristallisiert aus Alkohol oder aus Eisessig in gelben Nadeln vom Schmelzp. 124 bis 125°. Das *Acetylderivat*, $C_{21}H_{22}O_6$, bildet schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzp. 106° und geht bei der Bromierung in Schwefelkohlenstofflösung in ein *Dibromid*, $C_{21}H_{22}O_6Br_2$, über, welches sich aus Benzol-Ligroin als weißes Kristallpulver ausscheidet und bei 112 bis 114° unter Gasentwickelung schmilzt. Wird die warme alkoholische Lösung des Dibromids mit starker Kalilauge versetzt, so scheidet sich das *3-Äthoxy-3'.4'-dimethoxybenzalcumaranon* aus:



welches aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 148 bis 149° kristallisiert. *2'-Oxy-4'.4-diäthoxy-3-methoxychalkon*, $C_2H_5O\,(4')\,C_6H_3{<}{}^{(2')\,OH}_{(1')\,CO.CH:\overset{(1)}{C}H.C_6H_3(O\overset{(3)}{C}H_3)(O\overset{(4)}{C_2}H_5)}$, entsteht durch Paarung des Äthylvanillins mit dem Resacetophenonmonoäthyläther und kristallisiert aus Alkohol in kurzen, breiten, tiefgelben Prismen vom Schmelzp. 121 bis 122°. Das *Acetylderivat*, $C_{22}H_{24}O_6$, bildet hellgelbe Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzp. 103 bis 104° und liefert ein kristallisiertes *Dibromid*, $C_{22}H_{24}O_6Br_2$, vom Schmelzp. 107 bis 108°. *3.4'-Diäthoxy-3'-methoxybenzalcumaranon:*



[1]) JB. f. 1897, S. 2481. — [2]) Ber. 32, 2257—2260; vergl. auch das vorangehende Referat.

kristallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 133 bis 135° und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit eosinroter Farbe auf. *Min.*

Enrico Rimini. Über das Acetylthiophenin[1]). — Verfasser hat nach der Vorschrift von V. Meyer aus dem *α-Acetylthiophen* das Oxim dargestellt. Die Beckmannsche Umlagerung geht bei diesem Oxim am besten unter Benutzung von Phosphorpentachlorid vor sich. Verfasser erhielt so einen weißen Körper, der wahrscheinlich *Acetylamidothiophen* ist, SC_4H_3–NH–CO–CH_3. *Op.*

Pyrrolgruppe.

Julius Schlinck. Zur Kenntnis des Pyrrolidins[2]). — Verfasser hat über das bereits von Ciamician und Magnaghi[3]), Ladenburg[4]) und Gabriel[5]) dargestellte *Pyrrolidin* einige weitere Versuche ausgeführt, welche auf eine bequemere Darstellungsmethode der Base, sowie auf die Gewinnung einiger neuen Pyrrolidinderivate abzielten. Bei Wiederholung des Verfahrens von Gabriel erhielt Verfasser nur etwa 17 Proz. der theoretischen Ausbeute. Da die Wahrscheinlichkeit vorlag, daß die Abspaltung einer Oxyalkylgruppe durch Salzsäure sich leichter vollziehen würde, als diejenige der Phenoxygruppe, versuchte Verfasser das Pyrrolidin aus δ-Methoxybutylamin darzustellen. Durch Behandlung des Chlormethoxypropans, $CH_3O.(CH_2)_3.Cl$, vom Siedep. 116 bis 118°, mit Cyankalium und wenig Methylalkohol bei 100 bis 120° entsteht das *γ-Methoxybutyronitril*, $CH_3O.CH_2.CH_2.CH_2.CN$ (ölige, in Wasser, Alkohol und Äther leicht lösliche Flüssigkeit vom Siedep. 172 bis 175°), welches durch Reduktion mit Natrium und Methylalkohol in *δ-Methoxybutylamin*, $CH_3O.(CH_2)_4.NH_2$, übergeht. Diese Base bildet ein Öl vom Siedep. 142 bis 145°, zieht sehr rasch Wasser und Kohlensäure an, reagiert stark alkalisch, besitzt einen penetranten, schweißartigen Geruch und ist in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich. Das Chlorhydrat bildet eine sehr hygroskopische, kristallinische Masse. Das Platinsalz, $(C_5H_{13}ON)_2H_2PtCl_6$, bildet goldgelbe Blättchen, die in heißem Alkohol leicht löslich sind. *Phenyl-δ-methoxybutylthioharnstoff*, $C_6H_5.NH.CS.NH.(CH_2)_4.OCH_3$, aus dem Amin und Phenylsenföl, kristallisiert aus heißem Wasser in seideglänzenden Tafeln und Prismen vom

[1]) Chemikerzeit. 23, 266. — [2]) Ber. 32, 947—958. — [3]) Gazz. chim. ital. 15, 483; JB. f. 1885, S. 799 ff. — [4]) Ber. 19, 782; 20, 442 u. 2215; JB. f. 1886, S. 701; f. 1887, S. 816. — [5]) Ber. 24, 3234; JB. f. 1891, S. 847 f.

Schmelzp. 70,5°. Da das Methoxybutylamin nur in einer Ausbeute von 25,6 Proz. erhalten wurde, versuchte der Verfasser, das Pyrrolidin aus dem δ-p-Kresoxybutylamin darzustellen. Durch Kochen von γ-Chlorbutyronitril mit p-Kresolnatrium in alkoholischer Lösung entsteht das *γ-p-Kresoxybutyronitril*, $C_7H_7O.(CH_2)_3.CN$, welches ein gelbliches Öl vom Siedep. 296 bis 298° bildet, in Alkohol und Äther kaum löslich ist und bei längerem Stehen in kleinen Tafeln vom Schmelzpunkt etwa 17 bis 18° kristallisiert. Durch Erhitzen des Nitrils mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade entsteht die *p-Kresoxybuttersäure*, $C_7H_7O.(CH_2)_3.COOH$, welche aus Ligroin in weißen, seideglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 87° kristallisiert, sich in Wasser sehr wenig, in Alkohol leichter löst. *δ-p-Kresoxybutylamin*, $C_7H_7O.(CH_2)_4.NH_2$, aus dem Nitril durch Behandeln mit Natrium und Alkohol dargestellt, bildet ein hellgelbes, fäkalartig riechendes Öl vom Siedep. 262 bis 271°, zieht an der Luft rasch Wasser und Kohlensäure an und löst sich in Wasser, viel leichter in Alkohol und Äther. Das Chlorhydrat bildet zerfließliche Nadeln; das Chloroplatinat, $(C_{11}H_{18}ON)_2PtCl_6$, kristallisiert in gelben, rhombischen Prismen vom Schmelzp. 216° unter Zersetzung; das Chloraurat, $C_{11}H_{18}ON.AuCl_4$, schießt aus heißem Wasser oder Alkohol in goldgelben Tafeln und Prismen vom Schmelzp. 73° unter Zersetzung an; das Chromat, $(C_{11}H_{18}ON)_2Cr_2O_7$, bildet goldgelbe Blättchen bezw. rhombische Tafeln und zerfällt vollständig bei 122°; das Pikrat, $(C_{11}H_{17}ON)C_6H_3O_7N_3$, kristallisiert aus heißem Wasser in gelben, an der Luft orangerot werdenden Nadeln vom Schmelzp. 151 bis 152°. *Phenyl-p-Kresoxybutylthioharnstoff*, $C_6H_5.NH.CS.NH.(CH_2)_4.OC_7H_7$, aus der Base und Phenylsenföl, kristallisiert aus heißem Wasser oder Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 107,5 bis 109°. Die Spaltung des δ-Kresoxybutylamins zu δ-Chlorbutylamin vollzieht sich quantitativ durch Erhitzen der Base mit rauchender Salzsäure im Rohr schon bei 100°, während die Phenoxybase erst bei 180 bis 185° zerlegt wird. Die Ausbeute an Pyrrolidin ist aber nach beiden Verfahren anscheinend gleich. Aus Succinimid und aus Pyrrolidon wurde das Pyrrolidin in sehr geringer Ausbeute erhalten. Beim Behandeln von Pyrrol mit Natrium und Alkohol oder mit Aluminiummetall in wässeriger Lösung konnte Verfasser eine Bildung von Pyrrolidin nicht konstatieren. *Derivate des Pyrrolidins. Benzylpyrrolidin*, $C_4H_8N.C_7H_7$, aus Pyrrolidin und Benzylchlorid, bildet eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit vom Siedep. 237°, zieht an der Luft Wasser und Kohlensäure an und löst sich in Alkohol und Äther. Das Chlorhydrat, $C_{11}H_{15}N.HCl$, bildet rhombische, zerfließliche Tafeln, das

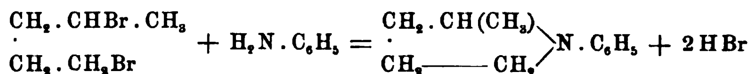
Chloroplatinat, $(C_{11}H_{16}N)_2PtCl_6$, gelbrote Nadeln vom Schmelzp. 156° unter Zersetzung, das Chloraurat, $C_{11}H_{16}N.AuCl_4$, citronengelbe Prismen vom Schmelzp. 120° unter Zersetzung, das Pikrat, $(C_{11}H_{15}N)C_6H_3O_7N_3$, dünne, rhombische Tafeln vom Schmelzp. 128°. Aus Benzylpyrrolidin und Jodmethyl entsteht ein quaternäres Ammoniumjodid, das in Säuren, Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Die entsprechende Base, $C_4H_8:N:(CH_3)(C_7H_7)OH$, wurde durch folgende Salze charakterisiert: $C_{12}H_{18}N.C_6H_2O_7N_3$, citronengelbe Prismen (aus heißem Wasser) vom Schmelzp. 119°; $(C_{12}H_{18}N)_2PtCl_6$, rhombische Tafeln vom Schmelzp. 183 bis 184°; $C_{12}H_{18}N.AuCl_4$, goldgelbe Nadeln (Prismen) vom Schmelzp. 90,5°. *p-Nitrobenzylpyrrolidin*, $NO_2.C_6H_4.CH_2.N:C_4H_8$, bildet sich beim Erhitzen von p-Nitrobenzylchlorid mit Pyrrolidin in alkoholischer Lösung im Rohr auf 100°; aromatisch riechendes, hellgelbes Öl, leicht löslich in Alkohol, Äther und verdünnten Säuren, fast unlöslich in Wasser. Das Pikrat kristallisiert aus heißem Wasser oder Alkohol in citronengelben Nadeln oder derben Prismen vom Schmelzp. 151 bis 153°; das Chloroplatinat (fein kristallinischer Niederschlag) schmilzt bei etwa 160° unter Zersetzung; das Chloraurat bildet feine, gelbe Prismen vom Schmelzp. 155° unter Zersetzung. *o-Nitrobenzylpyrrolidin*, $NO_2.C_6H_4.CH_2.N:C_4H_8$, bildet ein nicht unzersetzt destillierbares, gelbliches Öl von aromatischem Geruch. Das Chloraurat (goldgelbe Prismen und Tafeln) schmilzt bei etwa 160° unter Zersetzung; das Pikrat tritt in großen, goldgelben Nadeln und rhombischen Prismen auf und schmilzt bei 152,5°. Aus Pyrrolidin und Senfölen wurden folgende substituierte Thioharnstoffe dargestellt: *Pyrrolidinphenylthioharnstoff*, $C_4H_8N.CS.NH.C_6H_5$ (Nadeln und rhombische Tafeln aus heißem Wasser oder Alkohol), schmilzt bei 148,5°, *Pyrrolidinmethylthioharnstoff*, $C_6H_{12}N_2S$ (lange Nadeln aus heißem Wasser, Alkohol oder Äther), bei 117°, *Pyrrolidinäthylthioharnstoff*, $C_7H_{14}N_2S$ (silberglänzende, weiße Blättchen bezw. quadratische Tafeln aus Alkohol), bei 91°, *Pyrrolidinallylthioharnstoff*, $C_8H_{14}N_2S$ (seideglänzende Blättchen aus heißem Wasser oder Alkohol), bei 70°. *Pyrrolidinallyl-ψ-thioharnstoff:*

$$\begin{matrix} CH_3.CH-S \\ \cdot \\ CH_2.N \end{matrix} \!\!\gt\!\! C.N \!\!\lt\!\! \begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ \cdot \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}$$

entsteht durch Erhitzen des Pyrrolidinallylthioharnstoffs mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° und bildet ein alkalisch reagierendes Öl von fäkalartigem Geruch, das bei 245 bis 250° siedet und sich in Wasser kaum löst, mit Alkohol, Äther und verdünnten Säuren dagegen mischbar ist. Das Chloraurat,

$C_8H_{15}N_2SAuCl_4$, kristallisiert aus heißem Wasser in gelben Prismen vom Schmelzp. 107 bis 108°; das Chloroplatinat, $(C_8H_{15}N_2S)_2PtCl_6$, kristallisiert aus heißem Wasser in roten Säulen und schmilzt bei 201° unter Aufschäumen. *N-γ-Phenoxypropylpyrrolidin*, $C_6H_5O.(CH_2)_3.N:C_4H_8$, entsteht durch Erhitzen von Pyrrolidin mit γ-Chlorpropylphenoläther, $C_6H_5O.(CH_2)_3.Cl$, am Rückflußkühler auf dem Wasserbade; es bildet ein braunes Öl vom Siedep. 288,5°, besitzt einen widerwärtigen Geruch, stark alkalische Reaktion und löst sich leicht in verdünnten Säuren, Alkohol und Äther, nicht in Wasser. Das Chloroplatinat, $(C_{13}H_{19}ON)_2H_2PtCl_6$, kristallisiert in rotgelben Nadeln und Blättchen und schmilzt bei 160 bis 161° unter Zersetzung. Durch Erhitzen von Phenoxypropylpyrrolidin mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 100° entsteht *N-γ-Brompropylpyrrolidinbromhydrat*, $C_4H_8:N.(CH_2)_3Br.HBr$, das eine zerfließliche, kristallinische Masse bildet; das entsprechende Pikrat, $C_{13}H_{17}O_7N_4Br$, bildet Nadeln vom Schmelzp. 123°. *Min.*

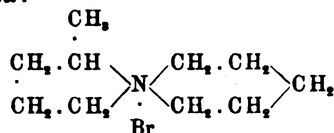
M. Scholtz und P. Friemehlt. Einwirkung von 1.4-Dibrompentan auf primäre und sekundäre Amine [1]). — Die Einwirkung des 1.4-Dibrompentans auf Basen verläuft in allen von den Verfassern untersuchten Fällen in dem beim o-Xylylenbromid beobachteten Sinne [2]). Erwärmt man 1.4-Dibrompentan mit überschüssigem Anilin in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade, so entsteht nach der Gleichung:



das *N-Phenyl-α-methylpyrrolidin*, $C_{11}H_{15}N$, welches eine farblose Flüssigkeit vom Siedep. 134° unter 25 mm Druck bildet und in Salzsäure leicht löslich ist. Das Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$, und das Pikrat, $C_{17}H_{18}O_7N_4$, kristallisieren in Nadeln; das Pikrat schmilzt bei 105°. Aus 1.4-Dibrompentan und p-Toluidin erhält man in analoger Weise das *N-p-Tolyl-α-methylpyrrolidin*, $C_{12}H_{17}N$, ein farbloses, unter 20 mm Druck bei 147 bis 149° übergehendes Öl; das Pikrat, $C_{18}H_{20}O_7N_4$, bildet mikroskopische Nadeln vom Schmelzp. 117°. Beim o-Toluidin findet keine Ringschließung statt; nach längerem Kochen auf dem Wasserbade in alkoholischer Lösung erhält man hier das *1.4-Ditoluidin-o-pentan*, $C_7H_7NH.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3).NH.C_7H_7$, welches unter 23 mm

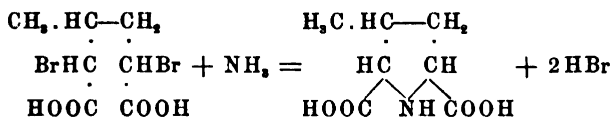
[1]) Ber. 32, 848—853. — [2]) Vergl. M. Scholtz, Ber. 31, 414, 627, 1154, 1707; JB. f. 1898, S. 1626, 1629, 1670.

Druck bei 191 bis 193° siedet und ein aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 147° kristallisierendes Pikrat, $C_{31}H_{32}O_{14}N_8$, liefert. *N-m-Nitrophenyl-α-methylpyrrolidin*, $C_{11}H_{14}O_2N_2$, aus 1.4-Dibrompentan und m-Nitranilin, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol sehr schwer löslich, in Benzol dagegen leicht löslich und scheidet sich hieraus bei Zusatz von Ligroin in braunroten Nadeln vom Schmelzp. 140° ab. Mit o-Nitranilin erhält man *1.4-Di-o-nitranilinpentan*, $NO_2.C_6H_4.NH.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3).NH.C_6H_4.NO_2$, welches aus der mit Ligroin versetzten Benzollösung in orangeroten Nadeln vom Schmelzp. 172° kristallisiert. Aus 1.4-Dibrompentan und Piperidin entsteht in alkoholischer Lösung unter spontaner Erwärmung und Ausscheidung von Piperidinbromhydrat das *Pentamethylen-α-methyl-pyrrolidiniumbromid*:



Dieses Bromid scheidet sich aus Chloroform auf Zusatz von Äther in mikroskopischen Prismen ab, ist in Wasser, Alkohol und Chloroform sehr leicht löslich, in Äther unlöslich und sehr hygroskopisch. Es wird durch Alkalien nicht verändert, gibt dagegen an feuchtes Silberoxyd das Brom ab unter Bildung einer sirupösen Ammoniumbase, welche in salzsaurer Lösung ein Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{20}NCl)_2PtCl_4$ (Nadeln aus Wasser), vom Schmelzp. 250° und ein Goldsalz, $C_{10}H_{20}NCl.AuCl_3$ (mikrokristallinisches Pulver), vom Schmelzp. 220° liefert. *Min.*

Richard Willstätter und Walther von Sicherer. Über Carbonsäuren des Pyrrolidins[1]). — Der Ester der Dibrommethyladipinsäure liefert beim Erhitzen mit methylalkoholischem Ammoniak eine β-Methylpyrrolidin-α_1, α_2-dicarbonsäure, welche gemäß folgender Gleichung entsteht:



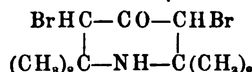
Der *α_1, α_2-Dibrom-β-methyladipinsäureäthylester*, $C_{11}H_{18}O_4Br_2$, entsteht durch Bromieren der β-Methyladipinsäure nach Volhards Methode und Eintragen des gebildeten Bromids der gebromten

[1]) Ber. 32, 1290—1293; vergl. auch Scholtz und Friemehlt, vorangehendes Referat.

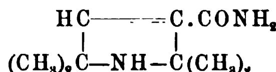
Säure in absoluten Alkohol; er bildet ein farbloses, stark lichtbrechendes, schweres Öl und siedet bei 202 bis 204° (F. i. D.) unter 24 mm Druck, bei 182 bis 183° unter 9 mm Druck. Zur Darstellung der ***β-Methylpyrrolidin-α_1, α_2-dicarbonsäure***, $C_7H_{11}O_4N$, wird der Dibrommethyladipinsäureester mit methylalkoholischem Ammoniak im Rohr auf etwa 140° und die alkoholische Flüssigkeit mit konzentrierter Barytlösung erhitzt. Die Säure ist in Wasser sehr leicht, in siedendem Alkohol schwer löslich, in kaltem so gut wie unlöslich, in Äther, Chloroform und Ligroin unlöslich; aus Alkohol kristallisiert sie in feinen, harten, weißen Nädelchen, schmilzt bei 239° unter Zersetzung und ist einbasisch. Die Dämpfe der überhitzten Substanz färben einen mit Salzsäure getränkten Fichtenspan intensiv rot. Die Säure bildet ein leicht lösliches, blaues, kristallinisches Kupfersalz und eine ölige, in Wasser leicht lösliche, zweibasische Imidoverbindung. Das Chloroplatinat der Säure, $(C_7H_{11}O_4N)_2H_2PtCl_6$, ist in heißem Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich, kristallisiert in dreiseitigen Täfelchen und zersetzt sich bei etwa 200°, ohne zu schmelzen. Das Silbersalz, $C_7H_{10}O_4NAg$, bildet weiße Flocken und ist in Wasser leicht löslich.

Min.

Hermann Pauly und Joseph Roßbach. Über die Bildung von Pyrrolin- und Pyrrolidinderivaten aus Triacetonamin. (Erste Mitteilung)[1]. — Dem von H. Pauly früher[2]) erhaltenen Dibromtriacetonamin kommt sehr wahrscheinlich die symmetrische Formel:



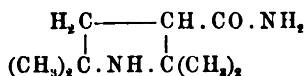
zu. Die früher unter dem Namen „Iminotriacetonamin" beschriebene Base, $C_9H_{16}ON_2$, welche bei der Einwirkung wässerigen Ammoniaks in der Kälte auf das Dibromid entsteht, besitzt, wie die Versuche der Verfasser zeigen, die Konstitution eines *α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäureamids:*



Das Amid besitzt die einfache Molekulargröße, reagiert nicht mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Blausäure und entfärbt in verdünnt schwefelsaurer Lösung sofort das Permanganat. Die *Monoacetylverbindung*, $C_{11}H_{18}O_2N_2$, wird aus Eisessiglösung durch Äther in Kristallwarzen vom Schmelzp. 256 bis 256,5° gefällt. Das *Mononitrosamin*, $C_9H_{15}O_2N_3$, kristallisiert aus Aceton in feinen,

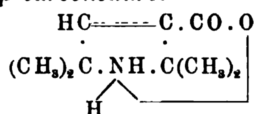
[1]) Ber. 32, 2000—2014. — [2]) Ber. 31, 668; JB. f. 1898, S. 2386.

weißen Nädelchen vom Schmelzp. 201°. Das *Perbromid des bromwasserstoffsauren Amids*, $C_9H_{16}ON_2.HBr.Br_2$, bildet sich, wenn man in die bromwasserstoffsaure Lösung des Amids Brom, in BrK und Wasser gelöst, eintropfen läßt; es kristallisiert aus kochendem Eisessig in gelbroten Blättern und Schuppen vom Schmelzp. 201°, ist in trockenem Zustande sehr beständig und verliert beim Kochen mit Wasser oder beim längeren Erhitzen auf 120° alles Brom. *N-Methyltetramethylpyrrolincarbonsäureamid* entsteht als Jodhydrat, $C_{10}H_{18}ON_2.HJ$ (Nädelchen vom Schmelzp. 221 bis 222° aus einem Gemisch von Methylalkohol und Essigester), durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Amid in methylalkoholischer Lösung. Die freie methylierte Base, $C_{10}H_{18}ON_2$, ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton und heißem Benzol, etwas schwerer löslich in Ligroin und kristallisiert aus letzterem in rautenförmigen Täfelchen vom Schmelzp. 104°. Die Salze des Körpers sind meistens sehr leicht löslich in Wasser, selbst das Gold- und Platindoppelsalz. *Tetramethylpyrrolincarbonsäuremethylamid*, $C_9H_{14}N.CO.NH.CH_3$, bildet sich beim Auflösen von Dibromtriacetonamin in wässerigem, 28 proz. Methylamin; es ist leicht löslich in den meisten üblichen Lösungsmitteln, kristallisiert aus Äther in haarfeinen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 66 bis 67°; im Vakuum destilliert es unzersetzt und schmilzt dann bei 78°. Das Goldsalz, $C_{10}H_{18}ON_2.HCl.AuCl_3$, kristallisiert aus Wasser in kristallwasserhaltigen Prismen und schmilzt wasserfrei bei 190°. *α-Tetramethylpyrrolidin-β-carbonsäureamid*:



entsteht durch Reduktion des Pyrrolincarbonsäureamids mit Natriumamalgam, ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol, Toluol und Äther, leicht in Alkohol und Aceton und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Toluol bei 121°. Der bei 180 bis 200° getrocknete und im Vakuum destillierte Körper schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Toluol bei 129 bis 130°. Siedep. 157 bis 159,5° bei 13 mm. Das Chlorhydrat ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol; das Bromhydrat, $C_9H_{18}ON_2.HBr$, bildet kleine, glänzende, prismatische Kriställchen vom Schmelzp. 256°; das Pikrat (gelbe Prismen) schmilzt bei 189°; das Golddoppelsalz, $C_9H_{18}ON_2.HCl.AuCl_3$, bildet lange, goldgelbe Nadeln und Spieße vom Schmelzp. 210°; das Platindoppelsalz, $(C_9H_{18}ON_2.HCl)_2PtCl_4$, ist ziemlich leicht löslich in Wasser und bildet orangefarbene, rautenförmige Täfelchen. Das *Nitrosoderivat*,

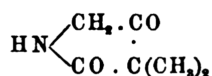
$C_8H_{15}N(NO)CONH_2$, kristallisiert aus Wasser in feinen, weißen Nadeln vom Schmelzp. 229°. *N-Methyltetramethylpyrrolidincarbonsäureamid*, $C_{10}H_{20}ON_2$. Das Jodhydrat dieser Base, $C_{10}H_{20}ON_2$.HJ (glänzende Prismen vom Schmelzp. 250° aus Alkohol), bildet sich beim Behandeln von Tetramethylpyrrolidincarbonsäureamid mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung. Die freie Base löst sich leicht in Wasser und Alkohol, weniger leicht in Benzol, Aceton, Äther und Ligroin und kristallisiert aus Aceton in feinen Nadeln vom Schmelzp. 142°. Die bei 150° getrocknete Base siedet unter einem Druck von 11 mm bei 165 bis 167°. Das Pikrat, $C_{16}H_{23}O_8N_5$, bildet feine Nädelchen vom Schmelzp. 160°, das Goldsalz quadratische Täfelchen (aus Wasser) vom Schmelzp. 172°, das Platinsalz braune, mikroskopische Stäbchen vom Schmelzp. 227°. *α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäure:*



Das Chlorhydrat dieser Säure, $C_9H_{15}O_2N$. HCl + $2H_2O$, bildet sich beim Erhitzen von Tetramethylpyrrolincarbonsäureamid mit rauchender Salzsäure (1,19) im Rohr auf 130°; das Salz kristallisiert aus Wasser in dicken, sechsseitigen Täfelchen und gibt mit Goldchlorid das Golddoppelsalz, $C_9H_{15}O_2N$.HCl.$AuCl_3$ + H_2O, welches in feinen, goldgelben Nadeln kristallisiert. Die freie α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäure, $C_9H_{15}O_2N$, aus dem Chlorhydrat durch Eindampfen mit Bleioxyd auf dem Wasserbade dargestellt, ist in heißem Wasser bedeutend schwerer löslich als in kaltem und scheidet sich aus heißem Wasser in Form eines glänzenden Pulvers vom Schmelzp. 300° ab. Läßt man die wässerige Lösung der Säure lange stehen, so erhält man dicke, monokline Säulen oder große, sechsseitige Tafeln der Säure mit 2 Mol. Kristallwasser. *Tetramethylpyrrolincarbonsäuremethylester*, $C_8H_{14}N.CO_2CH_3$, bildet sich durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die kochende, methylalkoholische Lösung des Chlorhydrats; er ist eine in Wasser nicht unlösliche, farblose Flüssigkeit vom Siedep. 201° bei 740 mm Druck (Th. g. i. D.). Der *Äthylester*, $C_8H_{14}N.CO_2C_2H_5$, entsteht analog dem Methylester bei Anwendung von Äthylalkohol; Siedep. 212° (Th. bis 150° i. D.) unter 740 mm Druck. Wird der Äthylester mit bei 0° mit trockenem Ammoniak gesättigten Methylalkohol im Rohr längere Zeit auf 180 bis 200° erhitzt, so entsteht ein Körper vom Schmelzp. 180 bis 181°, welcher mit der aus Ammoniak und Dibromtriacetonamin erhaltenen Base identisch ist. *Min.*

E. E. Blaise. Umwandlung der α,α-Dimethylglutarsäure in β,β-Dimethyl-α-pyrrolidon [1]). — Durch Behandeln von Dimethylglutarsäureanhydrid mit alkoholischem Ammoniak entsteht das dimethylglutaraminsaure Ammonium, welches durch Einwirkung von Natrium und Alkohol in das entsprechende Natriumsalz übergeht. Wird letzteres nach der Methode von Hofmann mit Brom und Kalilauge und das Reaktionsprodukt mit absolutem Alkohol und Chlorwasserstoffgas behandelt, so erhält man das Bromhydrat des γ-Amino-α,α-dimethylbuttersäureäthylesters, welches mit dem vom Verfasser durch Reduktion des Cyandimethylpropionsäureesters erhaltenen Körper identisch ist. Aus diesem Bromhydrat wurde nach der vom Verfasser früher [2]) beschriebenen Methode das *β,β-Dimethyl-α-pyrrolidon* vom Schmelzp. 65 bis 67° gewonnen. Diese Synthese zeigt, daß der α,α-Dimethylglutarsäure die Konstitutionsformel $(CH_3)_2C(CO_2H).CH_2.CH_2.CO_2H$ zukommt. *Min.*

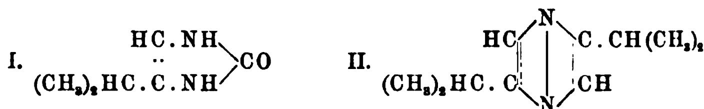
M. Conrad und K. Hock. Über 4.4-Dimethyl-3-keto-5-pyrrolidon und dessen Derivate [3]). — Das *4.4-Dimethyl-3-keto-5-pyrrolidon:*



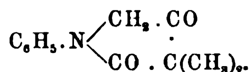
bildet sich, wenn Bromdimethylacetessigester mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak oder mit einer wässerigen Lösung von Ammoniumcarbonat längere Zeit zusammen stehen bleibt. Es bildet farblose, große Kristalle vom Schmelzp. 144°, löst sich fast nicht in Äther und Petroläther, leicht in Wasser, Alkohol, Holzgeist, siedendem Benzol und Essigester. Das *Oxim*, $C_6H_{10}O_2N_2$, schmilzt nach dem Umkristallisieren aus siedendem Weingeist bei 230°; das *Phenylhydrazon*, $C_{12}H_{15}ON_3$, kristallisiert aus Methylalkohol in langen, weißen Prismen vom Schmelzp. 168°. — *Amidodimethylaceton (1-Amino-3-methyl-2-butanon)*, $C_5H_{11}ON$, entsteht nach der Gleichung $C_6H_9O_2N + HCl + H_2O = HCl.NH_2.CH_2.CO.CH(CH_3)_2 + CO_2$, durch Erhitzen von Dimethylketopyrrolidon mit verdünnter Salzsäure im Rohr auf 120°; es bildet ein dickflüssiges Öl von stark reduzierenden Eigenschaften und ist sehr unbeständig. Das Chlorhydrat scheidet sich aus siedendem Alkohol in Form perlmutterglänzender, weißer Schuppen vom Schmelzp. 165° ab. *Isopropylphenylglyoxalosazon*, $(CH_3)_2CH.C(N_2HC_6H_5).CH:N_2H.C_6H_5$, entsteht durch Erwärmen von Amidodimethylacetonchlorhydrat mit Natriumacetat, Phenylhydrazin, Eisessig und Wasser auf 50° und

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 629—631. — [2]) Daselbst, S. 542; dieser JB., S. 1022. — [3]) Ber. 32, 1199—1208.

bildet hellgelbe Kristalle (aus Alkohol) vom Schmelzp. 115°. *Isopropylimidazolon*, $C_6H_{10}ON_2$ (Formel I), bildet sich durch Erhitzen von Amidodimethylacetonchlorhydrat und Kaliumcyanat in wässeriger Lösung und schmilzt bei 220°. — *2.5-Diisopropylpyrazin*, $C_{10}H_{16}N_2$ (Formel II), wird durch Erhitzen von Amidodimethylacetonchlorhydrat mit Natronlauge und Quecksilberchlorid erhalten.



Es stellt eine wasserklare, lichtbrechende Flüssigkeit von jasminähnlichem Geruch dar; Siedep. 206 bis 207°; spez. Gew. 0,924 bei 15°; ziemlich löslich in Wasser, gibt mit Bromwasser ein schwer lösliches, unbeständiges, gelbes Additionsprodukt. Durch Reduktion des Diisopropylpyrazins mit Natrium und Alkohol in der Wärme bildet sich das *2.5-Diisopropylpiperazin*, $C_{10}H_{22}N_2$, welches durch Umkristallisieren aus Benzol oder Chloroform gereinigt wird und leicht sublimierbar ist; Schmelzp. 58°, Siedep. 234°. Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{22}N_2 . 2HCl$, ist weiß, kristallinisch, in absolutem Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 220° unter Sublimation. Das harnsaure Diisopropylpiperazin bildet rautenförmige, farblose Kristalle. Aus dem Chlorhydrat und Natriumnitrit entsteht *Dinitrosodiisopropylpiperazin* (farblose Kristalle) vom Schmelzp. 136°. — *Nitrosoimidobisdimethylaceton*, $NO.N[CH_2.CO.CH(CH_3)_2]_2$, wird erhalten, wenn die Mutterlauge von der Darstellung des Dimethylketopyrrolidons mit Salzsäure am Rückflußkühler erhitzt und das gebildete Chlorhydrat des Imidobisdimethylacetons mit Natriumnitrit behandelt wird. Die Nitrosoverbindung bildet farblose Nadeln vom Schmelzp. 112°, ist in heißem Wasser leicht, in Äther und in Alkohol schwer löslich. — *1-Phenyl-4.4-dimethyl-3-keto-5-pyrrolidon:*



Durch Einwirkung von Anilin auf Bromdimethylacetessigester in der Kälte entsteht der *Anilidodimethylacetessigester*, $C_6H_5.NH.CH_2.CO.C(CH_3)_2.COOCH_3$, welcher aus Methylalkohol in farblosen Kristallen vom Schmelzp. 64° erhalten wird und beim Erhitzen auf 160 bis 180° oder beim Erwärmen mit wässeriger Salzsäure unter Abspaltung von Methylalkohol in *Phenyldimethylketopyrrolidon*, $C_{12}H_{13}O_2N$, übergeht. Letzteres bildet farblose

Kristalle, ist sehr schwer löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Chloroform, Essigester und siedendem Alkohol und entsteht auch unter Abspaltung von Blausäure und Methylalkohol durch Erhitzen von Cyandimethylacetessigester mit Anilin auf 140 bis 150°. Das *Oxim* des Ketopyrrolidons, $C_{12}H_{14}O_2N_2$, bildet glänzend weiße Prismen vom Schmelzp. 168°. Das *Hydrazon*, $C_{18}H_{19}ON_3$, kristallisiert aus siedendem Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 196°. In gleicher Weise wie Anilin wirken auch Amidophenoläther auf Bromdimethylacetessigester ein. Mit o-Anisidin erhält man o-*Methoxyphenyldimethylketopyrrolidon*, $C_{13}H_{15}O_3N$, welches farblose Kristalle vom Schmelzp. 132° bildet. *p-Äthoxyphenyldimethylketopyrrolidon*, $C_{14}H_{17}O_3N$, dargestellt mittels p-Phenetidin, bildet Kristalle vom Schmelzp. 130°. *Min.*

A. Piccinini. Einwirkung von Diazoessigester auf Pyrrol, n-Methylpyrrol und einige Indole[1]. — Beim Erhitzen von n-Methylpyrrol mit Diazoessigester auf 120° entsteht nach der Gleichung: $C_4H_4.NCH_3 + N_2CH.CO_2C_2H_5 = C_4H_3.CH_2.CO_2C_2H_5.NCH_3 + N_2$, der Äthylester einer n-Methylpyrrylessigsäure, welcher zwischen 230 und 240° siedet. Die durch Verseifung mittels Barytwasser erhaltene freie *n-Methylpyrrylessigsäure*, $C_7H_9O_2N$, kristallisiert aus Petroläther in perlmutterglänzenden, farblosen Blättchen vom Schmelzp. 113 bis 114°, ist in Wasser, Alkohol und Äther sehr leicht, in Petroläther wenig löslich. Das Silbersalz ist sehr unbeständig, das Quecksilbersalz ist ein farbloser Niederschlag, welcher beim Stehen langsam, beim Erwärmen rasch rot wird. Dieselbe Methylpyrrylessigsäure entsteht neben großen Mengen von harzigen Produkten beim Erhitzen von Pyrrol mit Diazoessigester. Aus n-Methylindol und Diazoessigester bei 200° entsteht ein Produkt, welches durch Verseifung die *n-Methyl-β-indolessigsäure*, $C_{11}H_{11}O_2N$, liefert. Diese Säure kristallisiert aus Benzol auf Zusatz von Petroläther in kleinen, farblosen Prismen vom Schmelzp. 128 bis 129°, ist sehr leicht löslich in Benzol und Alkohol, löslich in Wasser, sehr wenig löslich in Petroläther. Das Silbersalz, $C_{11}H_{10}O_2NAg$, ist ein farbloser, mikrokristallinischer Niederschlag; das Pikrat bildet granatrote Nädelchen vom Schmelzp. 173 bis 174°. Durch Erhitzen auf 200 bis 220° geht die Methylindolessigsäure quantitativ in n-β-Dimethylindol über. Methylketol liefert bei analoger Behandlung mit Diazoessigester die *α-Methyl-β-indolessigsäure*, $C_{11}H_{11}O_2N$, vom

[1]) Gazz. chim. ital. 29, I, 363—371; Accad. dei Lincei Rend. 8, I, 312—317.

Schmelzp. 204°, welche ein Pikrat vom Schmelzp. 193 bis 194° liefert und mit der von E. Fischer[1]) aus Lävulinsäurephenylhydrazon erhaltenen Säure identisch ist. *Min.*

Indolgruppe.

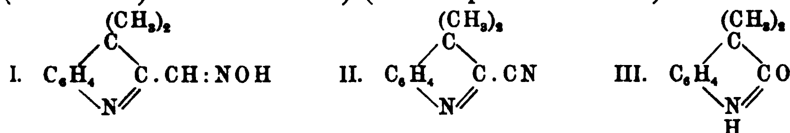
G. Plancher und D. Bettinelli. Über die Konstitution der Basen, welche sich aus den Indolen durch Einwirkung von Jodalkylen bilden[2]). — Über diese Arbeit wurde schon früher[3]) aus anderer Quelle berichtet. *Min.*

G. Plancher und D. Bettinelli. Untersuchungen über die Einwirkung der Jodalkyle auf Indole. Über das α-β-β-Trimethylindolenin[4]). — Die Chlorzinkdoppelverbindung des *α-β-β-Trimethylindolenins*, $(C_{11}H_{13}N)_2 . ZnCl_2$, bildet sich bei der Kondensation des Methylisopropylketonphenylhydrazons mittels Chlorzink in alkoholischer Lösung. Die freie, aus dieser Doppelverbindung gewonnene und über das Pikrat (Schmelzp. 158°) gereinigte Base, $C_{11}H_{13}N$, siedet unter 744 mm Druck bei 228 bis 229° und besitzt einfaches Molekulargewicht. Als Nebenprodukt entsteht bei der Kondensation des Phenylhydrazons das schon bekannte *β-α-Dimethylindol*, $C_{10}H_{11}N$, vom Schmelzp. 102 bis 103°, welches ein Pikrat vom Schmelzp. 157° liefert. Durch Behandeln des Trimethylindolenins mit Benzoylchlorid und Natronlauge entsteht die Verbindung $C_{11}H_{13}N . C_7H_6O_2$, welche aus siedendem Alkohol in weißen Nadeln vom Schmelzp. 183° kristallisiert, das einfache Molekulargewicht besitzt, beim Erhitzen kein Wasser verliert, gegen kalte, 20 proz. Kalilauge beständig ist, beim Erwärmen mit Alkalien oder Säuren leicht zu Trimethylindolenin verseift wird. Durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf Trimethylindolenin in Eisessiglösung entsteht das *β,β-Dimethylindolenin-α-formoxim*, $C_{11}H_{12}ON_2$ (Formel I), welches aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther in weißen Nadeln oder kleinen Prismen vom Schmelzp. 156° kristallisiert und in Ätzalkalien löslich ist. *β,β-Dimethylindolenin-α-formonitril*, $C_{11}H_{10}N_2$ (Formel II), entsteht durch Erhitzen der Formoxims mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 150°, bildet ein farbloses, angenehm riechendes Öl vom Siedep. 150 bis 151° unter 30 mm Druck und ist in den

---

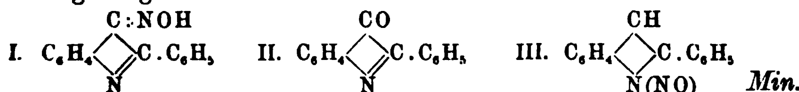
[1]) Ann. Chem. **236**, 149; JB. f. 1886, S. 1136 f. — [2]) Gazz. chim. ital. **29**, I, 81—88. — [3]) JB. f. 1898, S. 2332. — [4]) Gazz. chim. ital. **29**, I, 106—120; vergl. auch JB. f. 1898, S. 2329 ff.

gewöhnlichen, organischen Solventien löslich. Durch Kochen mit 20 proz. alkoholischer Kalilauge oder mit 10 proz. Salzsäure geht das Nitril unter Abspaltung von Blausäure in das *Dimethylindolinon* (Formel III) von Brunner[1]) (Schmelzp. 152 bis 153°) über.



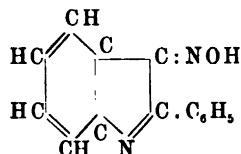
Bei der Oxydation des Trimethylindolenins mit Kaliumpermanganat bei etwa 60° entsteht in geringer Menge eine in Benzol und Alkohol sehr leicht lösliche Säure, welche bei etwa 140° schmilzt. Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure geht das Trimethylindolenin in das Trimethylindolin von Ferratini[2]) über. *Min.*

A. Angeli und M. Spica. Über einige Nitrosoindole[3]). — Die Indolderivate, welche Alkoholradikale in β- oder αβ-Stellung enthalten, geben mit salpetriger Säure, wie es scheint, wahre Nitrosamine, welche die Liebermannsche Reaktion zeigen und durch Reduktion leicht wieder in die ursprünglichen Indole übergehen. Aus *α-Phenylindol* und salpetriger Säure entsteht dagegen eine gelbe Substanz, welche die Liebermannsche Reaktion nicht gibt, durch Reduktion in ein Amin verwandelt wird und mit Hydroxylamin nicht reagiert. Diesem gelben Indolderivat kommt nach den Verfassern die Formel I zu; es stellt das dem Keton II entsprechende Oxim dar und bildet sich sehr wahrscheinlich durch Umlagerung des zuerst entstehenden Nitrosamins III.



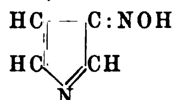
Min.

M. Spica und F. Angelico. Über einige β-Nitrosoindole[4]). Das bereits von E. Fischer dargestellte, bei 250° schmelzende *Nitroso-α-phenylindol*, welchem nach der Auffassung von Angeli und Spica[5]) die Konstitutionsformel



[1]) Monatsh. Chem. 18, 99; JB. f. 1897, S. 2463 ff. — [2]) Gazz. chim. ital. 23, II, 115; JB. f. 1893, S. 1778. — [3]) Gazz. chim. ital. 29, I, 500—503; Accad. dei Lincei Rend. 8, I, 218—220. — [4]) Gazz. chim. ital. 29, II, 49—60. — [5]) Vergl. vorstehendes Referat.

zukommt, bildet sich, wie die Versuche der Verfasser zeigen, auch durch Einwirkung von Amylnitrit auf α-Phenylindol bei Gegenwart von Natriumäthylat. Das *Acetylderivat* des Nitroso-α-phenylindols, $C_{16}H_{12}O_2N_2$, aus dem Nitrosoderivat und Essigsäureanhydrid dargestellt, kristallisiert aus Petroläther in glänzenden, roten Nadeln vom Schmelzp. 121°. Das *Benzoylderivat*, $C_{21}H_{14}O_2N_2$, wird nach der Methode von Schotten und Baumann erhalten und kristallisiert aus siedendem Benzol in glänzenden, roten Nadeln, die bei 151 bis 152° schmelzen und in Alkohol leicht, in Petroläther wenig löslich sind. *Nitroso-α-methylindol*, $C_9H_8ON_2$, aus α-Methylketol, Amylnitrit und Natriumäthylat, kristallisiert aus absolutem Alkohol in grünlichgelben, glänzenden Blättchen, löst sich in Essigsäure mit braunroter Farbe auf und schmilzt unter Zersetzung bei 198°. Das Kaliumsalz, $C_9H_7ON_2K$, bildet gelbe, nadelförmige Kristalle und zersetzt sich leicht. Das Chlorhydrat ist eine olivgrüne, kristallinische Masse, die sich in Wasser unter teilweiser Zersetzung löst. Das Nitroso-α-methylindol liefert bei der Reduktion neben harzigen Produkten das ursprüngliche α-Methylindol. *Nitrosopyrrol*,



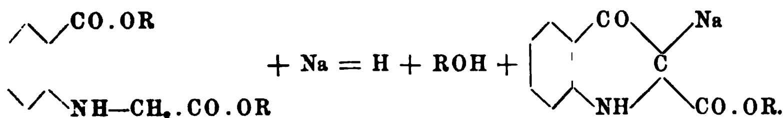
Das Natriumsalz (braunes, kristallinisches Pulver) bildet sich beim Behandeln von Pyrrol mit Amylnitrit und Natriumäthylat, ist in Wasser löslich und wird an der Luft schwarz. Das freie Nitrosopyrrol wurde in Form eines braungelben, an der Luft sich schnell schwärzenden Niederschlags erhalten. *Min.*

M. Henze. Versuche zur Darstellung des Phenylindoxyls [1]. — Verfasser hatte versucht, das Phenylindoxyl nach einer neuen synthetischen Methode zu erhalten. Die Synthese gelang aber nicht. Bei dieser Gelegenheit wurden folgende neuen Tatsachen beobachtet. Der durch Bromierung der Phenylessigsäure nach Volhard erhaltene Bromphenylessigester liefert beim Erwärmen mit Anilin auf dem Wasserbade *Phenylanilidoessigester* [2], $C_6H_5.CH(NH.C_6H_5).COOC_2H_5$, welcher glänzend weiße Kristalle vom Schmelzp. 89 bis 90° bildet und unzersetzt bei 325 bis 330° destilliert. Es gelang nicht, durch Alkoholabspaltung aus diesem Ester Ringschluß zu bewirken. Beim Schmelzen des Phenylanilidoessigesters mit Chlorzink entsteht eine Säure $C_{22}H_{19}O_4N$,

[1] Ber. 32, 3055—3060. — [2] Vergl. Stöckerius, JB. f. 1878, S. 779.

welche sich aus Alkohol oder Äther auf Zusatz von Petroläther in Form eines weißen, zarten Pulvers ausscheidet, unscharf bei 105 bis 110° schmilzt und wahrscheinlich die Konstitution $C_6H_5.N[CH(C_6H_5).COOH]_2$ einer *Phenylimidodiphenyldiessigsäure* besitzt. — *Tetraphenyl-β,δ-diacipiperazin*, $C_{28}H_{22}O_2N_2$, entsteht durch Erhitzen der Anilidophenylessigsäure (Blättchen aus verdünntem Alkohol vom Schmelzp. 183°) mit Essigsäureanhydrid auf 155°. Es fällt aus der Lösung in Anilin auf Zusatz von Äther in Form eines weißen Pulvers und zersetzt sich bei etwa 260° unter Verkohlung. Beim Erwärmen des Piperazins mit amylalkoholischem Natrium am Rückflußkühler tritt Spaltung unter Regenerierung der Anilidophenylessigsäure ein. — *Benzylanthranilsäure*, $COOH.C_6H_4.NH.CH_2.C_6H_5$, wird durch Erhitzen von Anthranilsäure mit Benzylchlorid in wässerig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Marmor dargestellt und kristallisiert aus Alkohol in feinen, weißen Nädelchen vom Schmelzp. 176°. Wird Anthranilsäure mit Bromphenylessigester bei Gegenwart von Natriumacetat in alkoholischer Lösung unter Rückfluß erhitzt, so entsteht der *saure Ester der Anthranilphenylessigsäure*, $CO_2H C_6H_4.NH.CH(C_6H_5).CO_2C_2H_5$, welcher feine, weiße Nadeln vom Schmelzp. 175 bis 176° bildet. Durch Verseifung der Estersäure mit wässerigem Alkali erhält man die entsprechende Säure, $C_{15}H_{13}O_4N$, welche fein kristallinisch ist und bei 227° unter Zersetzung schmilzt. Es gelang nicht, aus den oben genannten Säuren das Phenylindoxyl zu erhalten; nach dem Schmelzen mit Ätzalkali bei 200 bis 300° wurden die Säuren fast völlig unverändert zurück erhalten. *Min.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Indoxylcarbonsäureestern. [D. R.-P. Nr. 105495][1]. — Läßt man auf zweckmäßig in Benzol gelösten Phenylglycin-o-carbonsäureester metallisches Natrium oder Natriumcarbonat einwirken, so gelangt man nach folgender Gleichung zu *Indoxylcarbonsäureestern*:

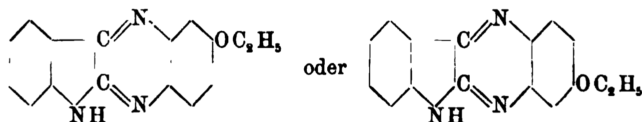


Die Indoxylcarbonsäureester liefern nach bekannten Verfahren *Indigo.* *Sd.*

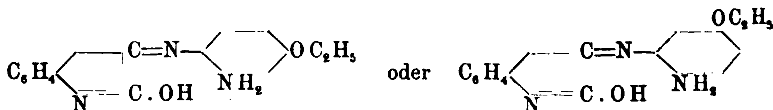
[1]) Patentbl. 20, 916; vergl. auch JB. für 1898, S. 2342.

L. Marchlewski. Zur Tautomeriefrage des Isatins. (Vorläufige Mitteilung)[1]). — Wie Verfasser früher[2]) gezeigt hat, entsteht aus *Isatin* und o-Phenylendiamin das *Indophenazin*, $C_{14}H_{19}N_3$. Acetyl-ψ-Isatin gibt dagegen mit o-Phenylendiamin einen Körper von der Formel $C_{14}H_{13}O_2N_3$, welcher durch Verseifung in *o-Aminophenimesatin*, $C_{14}H_{11}ON_3$, übergeht. Verfasser hat nun die Beobachtung gemacht, daß Isatin beim Kochen mit einer Lösung von essigsaurem o-Phenylendiamin ein Gemisch von Indophenazin und o-Aminophenimesatin liefert. Diese Tatsache scheint für die Annahme zu sprechen, daß unter geeigneten Umständen in Lösung beide Formen des Isatins (Lactim und Lactam) vorliegen. *Min.*

L. Marchlewski und L. G. Radcliffe. Zur Kenntnis des Isatins. (V. Mitteilung)[3]). — In einer früheren Abhandlung[4]) wurde gezeigt, daß, während Isatin mit o-Phenylendiamin ein wahres Azin, das Indophenazin, liefert, das Acetylpseudoisatin zur Bildung eines Derivates des o-Aminophenimesatins führt, durch dessen Verseifung der letztere Körper selbst entsteht, welcher beim Erwärmen mit Mineralsäuren oder beim Umkristallisieren aus Eisessig in Indophenazin übergeht. Um die Allgemeinheit dieses Verhaltens des Acetylpseudoisatins zu prüfen, wurde die Reaktion mit p-Äthoxy-o-phenylendiamin studiert, welches man leicht durch Reduktion des o-Nitro-p-phenetidins erhält. Aus *Isatin* und p-Äthoxy-o-phenylendiamin entsteht in essigsaurer Lösung ein Äthoxyindophenazin, für welches die folgenden Formeln in Betracht kommen:



Das *D_3-Äthoxy-* (bezw. *D_2-Äthoxy*)-*Indophenazin*, $C_{16}H_{13}ON_3$, kristallisiert aus Essigsäure oder Alkohol in hellgelben Nädelchen vom Schmelzp. 225°, löst sich ziemlich leicht in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln und verhält sich im allgemeinen dem Indophenazin selbst sehr ähnlich. *Äthoxy-o-aminophenimesatin*,



[1]) J. pr. Chem. [2] 60, 407—408. — [2]) Ber. 28, 2525; JB. f. 1895, S. 2326, 2329. — [3]) Ber. 32, 1869—1872. — [4]) Vergl. Ber. 29, 194; JB. f. 1896, S. 1743 und vorstehendes Referat.

entsteht durch Einwirkung von Äthoxy-o-phenylendiamin auf *Acetylpseudoisatin* in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur und Erwärmen des entstandenen Acetylpseudo-o-aminoäthoxyphenimesatins mit wässeriger Sodalauge auf dem Wasserbade. Es kristallisiert aus Alkohol in glänzenden, gelben Nädelchen vom Schmelzp. 234 bis 235° und löst sich leicht in heißem Alkohol, Äther und Chloroform. Die Lösung in ätzenden Alkalien ist hellgelb; konzentrierte Salzsäure löst mit braungelber, Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe. Beim Erhitzen mit Eisessig findet Bildung von Äthoxyindophenazin statt. — Zum Schlusse erwähnen die Verfasser, daß sie das Studium der Einwirkung von in einer Aminogruppe substituierten o-Diaminen auf Isatin begonnen haben. *Min.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Isatin, bezw. isatinsauren Salzen und deren Homologen neben Indigoleukokörpern. [D. R.-P. Nr. 105102] [1]). — Das Gemisch der verschiedenen aromatischen Glycine mit Alkalien oder alkalischen Erden wird zweckmäßig in lockerer, lufthaltiger Form derart auf Temperaturen über 200° erhitzt, daß die in dem Pulver eingeschlossene Luft oxydierend wirken kann. Die Schmelze wird in Wasser aufgelöst, der Indigo abgeschieden und aus den Mutterlaugen die *isatinsauren Salze* durch Einengen im Vakuum gewonnen. Die isatinsauren Salze können als solche oder zur Herstellung von *Isatin* Verwendung finden. *Sd.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Indigo. [D. R.-P. Nr. 105569] [2]). — Durch Zusammenschmelzen mehrwertiger Alkohole der Fettreihe (Glycerin, α-Chlorhydrin, Epichlorhydrin, Acetin, Glycol, Mannit, Stärkearten, Cellulose, Sägemehl) mit Anthranilsäure, deren Salzen oder Estern bei Gegenwart von Ätzalkalien, bei 250 bis 300°, erhält man *Leukoverbindungen des Indigos.* Verwendet man statt der Hydroxylderivate deren Metallalkoholate, so geht die Reaktion schon ohne Zusatz von Alkali vor sich. Die Oxydation der Leukoverbindung zu *Indigo* erfolgt in der alkalischen Schmelze durch den Sauerstoff der Luft oder in saurer Lösung durch Eisenchlorid oder dergleichen. *Sd.*

Christopher Rawson. Über Indigobestimmung nebst Bemerkungen über eine in Java-Indigo gefundene gelbe Verbindung [3]). — Verfasser wies darauf hin, daß es bei der Bestimmung des

[1]) Patentbl. 20, 849. — [2]) Daselbst, S. 881. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 251—252.

Indigos mit Kaliumpermanganat angebracht ist, um Fehler zu vermeiden, welche durch vorhandene fremde, in Lösung gegangene Substanzen hervorgerufen werden können, den Farbstoff erst auszusalzen, auszuwaschen, in Wasser zu lösen und dann mit Kaliumpermanganat zu titrieren. Aber gewisse Sorten natürlichen Indigos scheinen noch gewisse Substanzen zu enthalten, welche sich durch das Aussalzen nicht entfernen lassen. So fand Verfasser in verschiedenen Mustern von Java-Indigo eine *gelbe Verbindung*, welche die gewöhnlichen Bestimmungsmethoden für Indigo merklich beeinflußt. Diese *gelbe Verbindung* ist in Wasser und verdünnten Säuren fast unlöslich, löst sich aber in konzentrierter Schwefelsäure und fällt aus dieser Lösung beim Verdünnen mit Wasser nicht aus. Beim Versetzen dieser Lösung mit Salz fällt ein in Wasser löslicher Niederschlag aus. In Eisessig ist die gelbe Verbindung löslich und ebenso in Alkalien. Ihre alkalische Lösung hat tiefgelbe Farbe, verdünnte Säuren fällen aus ihr einen hellgelben, flockigen Niederschlag aus. Die alkoholische und ätherische Lösung der gelben Verbindung sind farblos, werden aber durch eine Spur Alkali tief gelb gefärbt. Beim Erhitzen schmilzt die gelbe Verbindung und sublimiert teilweise unter Ausstoßung dicker, gelblichweißer Dämpfe und Hinterlassung von Kohle. Trotz ihrer Unlöslichkeit in Wasser färbt sie mit Kaliumbichromat gebeizte Wolle schön gelb, dagegen ungebeizte Wolle nicht, ist also ein Beizenfarbstoff. Übergießt man gepulverten Indigo mit Natronlauge oder Ammoniak, und färbt sich die alkalische Lösung sofort tief gelb, so zeigt dieses das Vorhandensein der gelben Verbindung in dem Indigo an. Ist dieses der Fall, so sollte die abgewogene Menge des zu untersuchenden Indigos mit Alkohol erhitzt, dann auf ein Asbestfilter gebracht, ausgewaschen, getrocknet und zur weiteren Untersuchung dann in Schwefelsäure gelöst werden. Hierbei muß noch in Rechnung gezogen werden, daß Indirubin auch mit in Lösung geht. Bei der Bestimmung des *Indigos* nach dem Verfahren von Gerland[1]) ist zu beachten, daß der gelbe Farbstoff sich gegen Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,67 ebenso verhält, wie das Indigotin. In kaltem Nitrobenzol ist er dagegen nur wenig löslich, so daß die nach dem Gerlandschen Nitrobenzolverfahren erhaltenen Resultate durch ihn nicht beeinflußt werden. Zur Entfernung von Unreinigkeiten aus Indigolösungen verfährt man am besten in der Weise, daß man 0,5 g gepulverten, mit Glaspulver vermischten Indigo eine Stunde mit 25 ccm reiner,

[1]) JB. f. 1896, S. 2314.

konzentrierter Schwefelsäure digeriert, die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, mit 10 ccm einer 20 proz. Chlorbaryumlösung versetzt und das Ganze auf 500 ccm verdünnt. Nach 15 bis 20 Minuten hat sich dann der Baryumsulfatniederschlag abgesetzt und alle in Lösung befindlichen Unreinigkeiten mit niedergeschlagen, so daß man die zur Indigobestimmung nötige Menge der klaren Flüssigkeit mit einer Pipette abziehen kann. Zur Bestimmung eines indirubinhaltigen Indigos benutzt man am besten ein colorimetrisches Verfahren, indem man 0,1 bis 0,25 g des feingepulverten Musters mit etwa 150 ccm Äther eine halbe Stunde am Rückflußkühler kocht, die Lösung nach dem Erkalten mit Äther auf 200 ccm verdünnt und mit 10 ccm Wasser schüttelt. Dadurch setzt sich der Indigo sofort ab, und man erhält, ohne zu filtrieren, eine klare Indirubinlösung. Eine abgemessene Menge dieser Indirubinlösung wird dann in dem Colorimeter mit einer Normalindirubinlösung verglichen. *Wt.*

Robert Clauser. Über Neuerungen in der Indigoanalyse[1]). — Verfasser hat die Schneldersche Extraktionsmethode in folgender Weise modifiziert: 0,3 g eines besseren, 0,5 g eines schlechteren *Indigos* werden mit 2 bis 3 g ausgeglühtem Quarzsand gemischt, in eine kleine Soxhlethülse von 1 ccm Durchmesser und 5 ccm Länge gefüllt und mit Asbest oder Glaswolle bedeckt. Auf ein Probierrohr von 4,7 cm Weite und 17 bis 18 cm Länge wird durch einen Stopfen ein Glasrohr als Kühler aufgesetzt, das zu einer nicht zu feinen Spitze ausgezogen wird und etwa 1 cm oberhalb der Verjüngung zwei sich gegenüberstehende, nach innen eingestülpte Öffnungen hat. Durch diese wird ein Draht gezogen, an welchem die Papierhülse befestigt wird, so daß die Spitze des Rohres in sie hinein ragt. In dem Probierrohre werden 30 bis 40 g Naphtalin geschmolzen, Rohr und Hülse so eingebracht, daß letztere nicht weniger als 2 ccm vom Naphtalin entfernt bleibt. Man erhitzt nun und extrahiert, bis das abtropfende Naphtalin nicht mehr blau gefärbt ist, höchstens drei Stunden. Nach dem Erkalten entfernt man Rohr und Hülse, schmilzt das Naphtalin auf dem Wasserbade, taucht einen unten spiralig gedrehten Kupferdraht in die geschmolzene Masse, läßt wieder völlig erstarren, bringt das Glas einige Augenblicke wieder in das siedende Wasserbad, so daß das Naphtalin eben an den Wänden schmilzt, und hebt den Kuchen heraus. Derselbe wird in einem näher

[1]) Österr. Chemikerzeit. 2, 521—523; Ref. Chem. Centr. 70, II, 978—979.

beschriebenen Extraktionsapparate mit Äther eine Viertelstunde extrahiert, das das Indigotin enthaltende Asbestrohr bei 100° getrocknet, gewogen, der Indigo in einem raschen Luftstrome durch Erhitzen aus dem Rohre fortsublimiert und das Rohr nach der völligen Entfernung des Indigos wieder gewogen, wodurch man als Differenz der beiden Wägungen die Menge des vorhandenen Indigotins erhält. Hieran anschließend bemerkt Verfasser noch, daß bei den Vergleichsfärbungen der Indigoprobe vermittelst der Hydrosulfitküpe ein vorheriges, schwaches, fünf bis zehn Minuten langes Chlorieren der Faser mit 0,3 bis 0,4 Proz. Chlorkalklösung eine quantitative Aufnahme des Indigos aus der Küpe bewirkt, und somit in färbender Beziehung zuverlässige Resultate gibt. *Wt.*

W. F. Koppeschaar. Zur Bestimmung von Indigblau und Indigrot in natürlichem und synthetischem Indigo [1]). — In der vorliegenden Abhandlung beschreibt Verfasser eine neue Methode zur Bestimmung von Indigblau und Indigrot in natürlichem und synthetischem *Indigo*, welche auf der Löslichkeit von Indigrot und Indigbraun in Eisessig beruht, worin das Indigblau unlöslich ist. Wird die vom ungelöst gebliebenen Indigblau abfiltrierte Lösung mit Wasser verdünnt oder teilweise neutralisiert, so scheiden sich Indigrot und Indigbraun wieder aus. Zur colorimetrischen Bestimmung benutzt Verfasser ein von ihm konstruiertes, im Original beschriebenes Colorimeter, welches dem von Salleron [2]) angegebenen nachgebildet ist. *Min.*

Wilhelm Holtschmidt. Zur Wertbestimmung des Indigos [3]). — In der vorliegenden Abhandlung bespricht Verfasser zunächst die Fehlerquellen, die bei der Sulfonierungsmethode in Betracht zu ziehen sind. Um diese Fehlerquellen zu vermeiden, ist es nötig, sowohl bei der Sulfonierung, wie auch später beim Verdünnen mit Wasser jede nennenswerte Entwickelung von Wärme zu verhindern und nicht auf Farbe, sondern auf Wolken zu titrieren, weil bei gewissen Indigosorten sonst ein genaues Beobachten der Endreaktion nicht mit Sicherheit möglich ist. Bei der Sulfonierung des *Indigos* empfiehlt es sich, nicht warme, konzentrierte Schwefelsäure anzuwenden, sondern sich hierzu einer konzentrierten Schwefelsäure zu bedienen, welche mit 40 Proz. Phosphorsäureanhydrid versetzt ist; die Sulfonierung erfolgt alsdann schon bei gewöhnlicher Temperatur in kurzer Zeit unter Bildung der Indigodisulfonsäure. Bezüglich der Einzelheiten der vom Ver-

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 1—10. — [2]) Daselbst 11, 302. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 451—455, 475—479.

fasser vorgeschlagenen Methoden und der bei den Indigoanalysen erhaltenen und in Tabellen zusammengestellten Resultate vergl. das Original. Die Voellersche Methode kann, wie die Versuche des Verfassers zeigen, nur für wenige bessere Indigosorten Anwendung finden, weil sich in den meisten mittleren oder geringeren Indigosorten noch stickstoffhaltige, durch das Verfahren nicht ausziehbare Stoffe in beträchtlicher Menge vorfinden. *Min.*

W. Hentschel. Über das Verhalten des Indigotins in der Kalischmelze[1]). — Die Angabe, daß *Indigo* beim Kochen mit Kali vom spez. Gew. 1,45 Isatinsäure und Indoxyl liefert[2]), beruht auf Irrtum, da isatinsaures Alkali und Indoxylalkali sich nach Baeyer[3]) zu Indirubin kondensieren und also nicht nebeneinander in Lösung bestehen können. Nach den Versuchen des Verfassers löst sich Indigoblau beim Kochen mit 45 Proz. Kalilauge nur sehr allmählich auf; die orangefarbene Lösung enthält nur Indoxyl und Chrysanilsäure, $C_{16}H_{12}O_4N_2$. Die ältere Angabe, daß aus Indigblau beim Schmelzen mit Kali Indigweiß entstände, ist durch Heumann und Bachofen[4]) widerlegt; was man früher als Indigweiß ansah, ist in der Tat Indoxyl. Neben Indoxyl entsteht aber immer Chrysanilsäure; diese Körper sind indessen nur Zwischenprodukte. Erhitzt man das Gemisch von Indigblau mit Kali auf 300°, so bildet sich Anthranilsäure, welche sich allmählich in Kohlensäure und Anilin spaltet. Bei wiederholtem Verschmelzen von Indigblau mit Kali hat Verfasser nie die Bildung von Salicylsäure beobachtet. Verfasser zeigt ferner, daß sich bei der Verschmelzung von Indigblau mit Kali weder Ameisensäure noch Glycolsäure als Nebenprodukt bilden. Während die Kalischmelze noch bei 300° Indoxyl bestehen läßt, wird ein Gemisch von Indigblau und gepulvertem Natron schon bei längerem Erhitzen auf 200° bis auf Spuren von Indoxyl in Anthranilsäure übergeführt. *Min.*

B. W. Gerland. Über Indigotinunterschwefelsäuren[5]). — Nach Versuchen des Verfassers löst sich Indigo in einem Überschuß von Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,6 bis 1,7 vollständig auf, und aus dieser Lösung fällt Wasser einen in dunkelblauen, fast schwarzen, sehr zerbrechlichen Nadeln kristallisierenden Körper, welcher weniger Schwefel enthält wie die Indigomono-

[1]) J. pr. Chem. [2] 60, 577—581; vergl. auch JB. f. 1898, S. 2347. — [2]) Beilstein, Handbuch, 3. Aufl., 2. Bd., S. 1619. — [3]) Ber. 14, 1745; JB. f. 1881, S. 498 ff. — [4]) Ber. 26, 225; JB. f. 1893, S. 1330. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 225—227.

sulfosäure, und aus einem Gemisch verschiedener *Indigotinunterschwefelsäuren* besteht, das eine geringe Menge Monosulfosäure enthält. In den schwerer löslichen Anteilen dieses Säuregemisches variiert das Verhältnis von Schwefel zu Indigo zwischen 1 : 2 und 1 : 10. *Wt.*

M. Hoenig. Über indigotrisulfosaure Salze[1]). — *Indigotrisulfosäure* erhält man durch mehrstündiges Erhitzen von Indigo (1 Tl.) mit rauchender Schwefelsäure (10 Tle.) von 15 Proz. Anhydridgehalt auf 40 bis 50°. Die neutralisierte, wässerige Lösung wird mit dem betreffenden Alkalichloride ausgesalzen und die hierbei sich ausscheidenden Salze aus verdünntem heißem Alkohol umkristallisiert. Das so gewonnene *Natriumsalz*, $C_{16}H_7N_2O_2(SO_3Na)_3$, kristallisiert in kupferroten, metallisch schimmernden, in kaltem Wasser und heißem, 65 proz. Alkohol leicht löslichen, monoklinen Nadeln. Seine Lösung ist in auffallendem Lichte blauviolett, im durchfallenden purpurrot. Das *Kaliumsalz*, $C_{16}H_{17}N_2O_2(SO_3K)_3$, bildet dunkel blauviolette, glitzernde, in Wasser ziemlich lösliche, rhombische Blättchen. Das *Ammoniumsalz*, $C_{16}H_{17}N_2O_2(SO_3NH_4)_3$, stellt dunkelblaue, mikroskopische, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Kristallkonkretionen dar. Das *Baryumsalz*, $[C_{16}H_{17}N_2O_2(SO_3)_3]_2Ba_3$, ist ein hellblauer, kristallinischer, in Wasser etwas löslicher Niederschlag, das *Bleisalz* eine hellblaue, amorphe, in Wasser etwas lösliche Fällung. Das Natrium- und Kaliumsalz lassen sich gegen $^1/_{100}$-Normalkaliumpermanganatlösung genau einstellen und eignen sich daher zur Gerbstoffbestimmung nach Neubauer-Loewenthal und zur Salpetersäurebestimmung nach Marx-Tromsdorff. *Wt.*

H. Wichelhaus. Über α- und β-Naphtalinindigo. (II. Mitteilung)[2]). — Verfasser hat nach dem Verfahren von R. Blank[3]) den *β-Naphtalinindigo* dargestellt. Der aus Brommalonsäureester ohne wesentliche Verluste herzustellende β-Naphtylamidomalonsäureester liefert reinen Naphtylindoxylsäureester vom Schmelzp. 157° in einer Ausbeute von 83,5 Proz. der theoretischen. Bei der Darstellung von β-Naphtalinindigo wurde das beste Ergebnis mit 30 proz. Lösung erzielt und zwar 54 Proz. der Theorie. Das von Lehne untersuchte Verhalten des β-Naphtalinindigos beim Färben wird ausführlich beschrieben. Konzentrierte Schwefelsäure wirkt

[1]) Festschrift der technischen Hochschule zu Brünn zur Feier ihres 50 jährigen Bestehens und der Vollendung ihres Erweiterungsbaues im Oktober 1899; Ref. Chem. Centr. 70, II, 1052. — [2]) Ber. 32, 1236—1239; Chem. Ind. 22, 214; vergl. die erste Mitteilung Ber. 26, 2547; JB. f. 1893, S. 1333. — [3]) Ber. 31, 1812; JB. f. 1898, S. 2345.

schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Naphtalinindigo ein. Aus *α-Naphtalinindigo* scheint gleich eine Disulfosäure zu entstehen. β-Naphtalinindigo liefert eine *Monosulfosäure*, die in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Die Lösung ist in durchfallendem Lichte purpurrot; sie färbt aber grün. Mit rauchender Schwefelsäure von 25 Proz. Anhydrid gibt der β-Naphtalinindigo eine Trisulfosäure. Tetrasulfosäure entsteht beim Erwärmen von β-Naphtalinindigo mit rauchender Säure von 40 Proz. Anhydrid auf 50 bis 60° oder beim Erhitzen mit Chlorsulfonsäure auf 110°. Auf Wolle färben die verschiedenen Sulfosäuren bläulichgrün. Sie egalisieren nicht so gut, wie der blaue Indigcarmin; dagegen sind sie erheblich beständiger gegen das Licht und vollkommen walkecht. *Min.*

Arthur Binz. Über Indigoküpen [1]). — Verfasser ist bezüglich des Überganges von *Indigblau* in *Indigweiß* der Ansicht, daß nascierender Wasserstoff zwar in der Wärme auf Indigotin einwirkt, in der Kälte aber fast gar nicht, hier also auch nicht die Bildung von Indigweiß veranlaßt; dagegen ist bei der Reduktion des Indigotins durch Zink und Alkali das Zink das unmittelbar, auch ohne Wärmezufuhr wirkende Agens. Die Art und Weise der Zinkeinwirkung bleibt noch unaufgeklärt, weil von einer Sauerstoffentziehung nicht die Rede sein kann. Vielleicht bildet sich als primäres Produkt Indigweißzink. *Wt.*

A. Binz und F. Rung. Über die Zinkstaubküpe. (Zweite Mitteilung über Indigofärberei) [2]). — Da die zum Ansatz der Küpe günstigsten Mengenverhältnisse noch nicht genau ermittelt sind, so wurden von den Verfassern Versuche mit „Indigo rein B. A. S. F. 20 proz. Teig" unter Anwendung von Zinkstaub und Natronlauge angestellt. Es ergab sich, daß mit ungefähr gleichen Teilen aller Reagenzien sich eine Ausbeute von etwa 96 Proz. erreichen läßt, falls die Küpe 48 Stunden steht, und daß diese Ausbeute mit der Zeit noch um ein Geringes zunimmt, ohne jedoch 100 Proz. zu erreichen. Sinkt die Menge des Zinks oder des Ätznatrons oder die Zeit, so sinkt auch die Ausbeute. Betreffs der Reaktionsgeschwindigkeit hat sich ergeben, daß durch eine gegebene Menge Zinkstaub bedeutend mehr Indigo reduziert wird, als dem aus derselben Menge Zinkstaub bei Abwesenheit von Indigo entwickelten Wasserstoff äquivalent ist. In der Zink-

[1]) Verh. d. Vers. Deutsch. Naturf. u. Ärzte 1898, II, 86; Ref. Chem. Centr. 70, II, 235. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 489—494, 515—520; vergl. auch die erste Mitteilung daselbst, 1898, S. 904 u. 957; JB. f. 1898, S. 2343, sowie vorstehendes Referat.

staubküpe findet bereits in der Kälte merkliche Überreduktion statt, die beim Erwärmen zunimmt. Die Ausbeuten sind daher nie höher als 97 Proz., falls Natronlauge das Alkali ist. Das Produkt der Überreduktion läßt sich durch Chamäleon leicht qualitativ, nicht aber quantitativ im Filtrat der oxydierten Küpe nachweisen. Ist das Alkali der Küpe Kalk, so betragen die Ausbeuten im besten Falle rund 92 Proz. Ein Überschuß von Kalk hindert mechanisch die Berührung des Indigos mit dem Zink, durch welche allein die Reaktion zustande kommt. Aus diesem Grunde kann Kalk die Verküpung beeinträchtigen. Die Bildung eines unlöslichen Indigweißcalciumsalzes ist analytisch nicht zu konstatieren. Indigweiß löst sich in Kalkwasser in wechselnden Mengen, entsprechend einem sauren und neutralen Salze. Die Lösungen trüben sich beim Erwärmen. *Min.*

J. Großmann. Natriumhydrosulfit und seine Anwendung in der Indigofärberei[1]. — Verfasser hält die Schützenbergersche Formel für das *Natriumhydrosulfit* für richtiger, als die von Bernthsen, da sie verschiedene Tatsachen bei dem Indigofärbeverfahren erklärt, welche die Bernthsensche Formel unaufgeklärt läßt. *Wt.*

J. Großmann. Eine neue Reihe von Hydrosulfiten und ihre Anwendung beim Färben der Wolle mit Indigo[2]. — Verfasser wies darauf hin, daß nach seiner Ansicht die *hydroschweflige Säure* nicht die Formel $H_2S_2O_4$, wie Bernthsen annimmt, sondern die Formel H_2SO_2 besitzt, wofür auch ihre Analogie mit der schwefligen Säure spricht, indem, ebenso wie bei den Sulfiten, die normalen Hydrosulfite der alkalischen Erden in Wasser fast unlöslich sind, während die sauren Hydrosulfite derselben in Wasser löslich sind. Wird neutrales Natriumsulfit mit Zink und Schwefelsäure behandelt, so geht saures Natriumhydrosulfit in Lösung, setzt man nun Kalk zu dieser Lösung, so wird alles Hydrosulfit als unlösliches Salz ausgefällt. Da das *Calciumhydrosulfit* sehr viel beständiger ist, wie das Natriumhydrosulfit, so ist es diesem bei der Indigofärberei vorzuziehen. *Wt.*

Österreichischer Verein für Cellulosefabrikation in Wien. Verfahren zum Färben und Drucken mit Indigo, unter Benutzung von Sulfitcelluloseablauge. [D. R.-P. Nr. 104539][3]. — Durch Kochen von *Indigo* mit Sulfitcelluloseablauge, Kalkhydrat und Soda wird derselbe zu Indigoweiß reduziert und eine Stamm-

[1] Chem. Soc. Ind. J. 18, 451—453. — [2] Daselbst, S. 453—455. — [3] Patentbl. 20, 792.

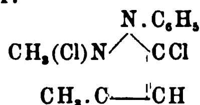
küpe erhalten, welche, mit heißem Wasser verdünnt, zum Färben benutzt werden kann. Zum Bedrucken klotzt man die Faser mit Sulfitlauge, bedruckt mit einem Gemisch von Indigo, Natronlauge und einer Verdickung und dämpft. Man kann auch konzentrierte Sulfitlauge als Verdickungsmittel anwenden, da dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur noch nicht reduzierend wirkt. Der Farbstoff wird hierauf durch Spülen in fließendem Wasser entwickelt. *Sd.*

Wilhelm Elbers in Hagen i. W. Verfahren zur Erzeugung echter grauer Druck- und Färbetöne mit Hilfe von Indigo. [D. R.-P. Nr. 101190][1]). — Durch *Drucken* oder Klotzen *von* freiem, verteiltem *Indigo* nach Verdickung auf die Baumwollfaser und durch ein- bis zweistündiges Dämpfen bei ungefähr 1 Atm. erhält man ein schönes Blaugrau. Satter und gleichmäßiger wird der Farbenton erhalten durch Zusatz von Öl oder Türkischrotöl. *Sd.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Erzeugung von Indigo auf Seide. [D. R.-P. Nr. 105630][2]). — Das mit *Indigosalz* imprägnierte Seidengewebe wird an den entsprechenden Stellen mit einer alkalischen Druckfarbe bedruckt; man erhält viel schönere und tiefere Nüancen als auf Baumwolle. *Sd.*

Pyrazol- und Isopyrazolgruppe.

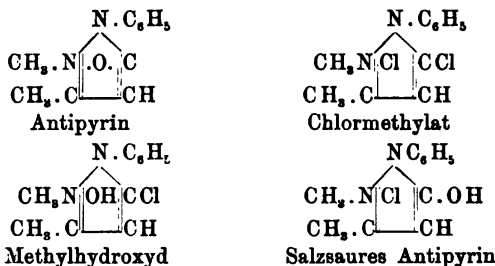
A. Michaelis und R. Pasternack. Über das 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol und dessen Derivate[3]). — Beim Behandeln von Antipyrin mit Phosphoroxychlorid erhielten Michaelis und Röhmer früher[4]) einen festen, in Wasser leicht löslichen, gut kristallisierenden Körper neben geringen Mengen eines Öles. Die Verfasser zeigen jetzt, daß der feste, als Hauptprodukt sich bildende Körper das *Chlormethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols* von der Formel:



ist. Das daneben entstandene Öl erwies sich als das diesem Chlormethylat zugrunde liegende Chlorpyrazol, welches aus ersterem unter Abspaltung des Chlormethyls entstanden war. Durch

[1]) Patentbl. 20, 111. — [2]) Daselbst, S. 958. — [3]) Ber. 32, 2398—2412. — [4]) Ber. 31, 3193; JB. f. 1898, S. 2278.

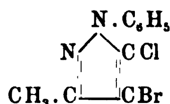
Eindampfen der wässerigen Lösung des Chlormethylats mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade wird glatt Antipyrin zurückgebildet. Schüttelt man die wässerige Lösung des Chlormethylats mit Silberoxyd, so entsteht zunächst eine Lösung des entsprechenden Hydroxyds; dampft man diese Lösung auf dem Wasserbade ein, so hinterbleibt salzsaures Antipyrin. Diese Umsetzungen lassen sich am besten durch die schon von Knorr[1]) diskutierte sogenannte Phenolbetaïnformel des Antipyrins erklären.



Das *1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol*, $C_{10}H_9N_2Cl$, wird am besten durch Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon mit Phosphoroxychlorid oder Phosphortrichlorid auf 150 bis 160° dargestellt. Dickliche, farblose Flüssigkeit. Siedep. 261° unter gewöhnlichem Druck, 148° unter 20 mm Druck, 134° unter 10 mm Druck. Spez. Gew. 1,1999 bei 18°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen; schwache Base, wird aus der Lösung in mäßig konzentrierter Salzsäure durch viel Wasser völlig abgeschieden. Das Chlorhydrat, $C_{10}H_9N_2Cl.HCl$, bildet weiße Nadeln vom Schmelzp. etwa 87 bis 88° und ist sehr hygroskopisch; das Platindoppelsalz, $(C_{10}H_9N_2Cl.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, bildet einen rötlichgelben, kristallinischen Niederschlag. Das *Chlormethylat*, $C_{11}H_{12}N_2Cl_2 + H_2O$, ist das Hauptprodukt der Reaktion zwischen Antipyrin und Phosphoroxychlorid und entsteht auch durch Behandeln des entsprechenden Jodmethylats (s. u.) mit Chlorsilber. Es bildet große, durchsichtige Kristalle, schmilzt wasserhaltig bei 116 bis 117°, wasserfrei bei 224° und ist in Wasser, Alkohol, Chloroform leicht, in Äther nicht löslich. Bei der trockenen Destillation zerfällt das Chlormethylat glatt in Chlormethyl und Phenylmethylchlorpyrazol. Das Platindoppelsalz, $(C_{10}H_9N_2.CH_3Cl)_2PtCl_6$, kristallisiert aus heißem Wasser in gelbrötlichen bis gelbbräunlichen Blättchen vom Schmelzp. 218°; das Golddoppelsalz (hellgelbe Blättchen) schmilzt bei 145°, das Pikrat (gelbe Blätter aus Wasser) bei 146°, das

[1]) Ann. Chem. 293, 27; JB. f. 1896, S. 1689 ff.

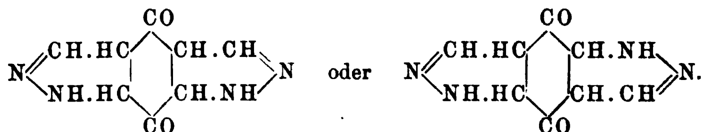
Quecksilberdoppelsalz, $C_{11}H_{12}N_2Cl_2 . HgCl_2$ (durchsichtige, derbe Kristalle), unscharf bei 98°. Das *Brommethylat*, $C_{11}H_{12}N_2ClBr$, wird durch Erhitzen des Phenylmethylchlorpyrazols mit Brommethyl im Rohre auf 100° erhalten; es scheidet sich aus Alkohol auf Zusatz von Äther in langen, weißen Nadeln ab, schmilzt bei 256° und ist in Wasser und in Alkohol leicht, in Äther nicht löslich. Ein *Perbromid*, $C_{11}H_{12}N_2ClBr_3$, wird aus dem Chlormethylat und Brom in Eisessiglösung erhalten und kristallisiert aus Alkohol in gelben Blättchen vom Schmelzp. 136°. Das *Jodmethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols*, $C_{11}H_{12}N_2ClJ$, kristallisiert aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln, ist in heißem Wasser und in Alkohol leicht löslich, in Äther unlöslich. Das *Perjodid*, $C_{11}H_{12}N_2ClJ . J_4$, entsteht durch Versetzen einer wässerigen Lösung des Chlormethylats mit in wässerigem Jodkalium gelöstem Jod; es kristallisiert aus Alkohol in dunklen, jodähnlichen Blättchen vom Schmelzp. 64° und ist in Wasser sehr schwer, leichter in heißem Alkohol und in Eisessig löslich. Das *Jodäthylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-jodpyrazols*, $C_{12}H_{14}N_2J_2$, entsteht durch Erhitzen des Chlorpyrazols mit Jodäthyl auf 150° im Rohr unter Abspaltung von Chloräthyl; es kristallisiert aus heißem Wasser in langen, weißen Nadeln, schmilzt bei 240° unter Zersetzung und geht durch Erhitzen mit Wasser und Chlorsilber in das *Chloräthylat*, $C_{10}H_9N_2J . C_2H_5Cl$ (Schmelzp. 222° unter Zersetzung), über. *1-Phenyl-3-methyl-4-brom-5-chlorpyrazol*,



Das *Perbromid* dieses Bromchlorpyrazols, $C_{10}H_8N_2ClBr_3$, bildet sich durch Versetzen einer Lösung des Chlorpyrazols in Petroläther mit Brom in Form eines gelben, leicht veränderlichen Pulvers; es schmilzt bei 99° und gibt beim Behandeln mit heißer Natronlauge das Phenylmethylbromchlorpyrazol, $C_{10}H_8N_2ClBr$, welches aus verdünntem Alkohol in weißen, feinen Nadeln vom Schmelzp. 56° kristallisiert. *1-Phenyl-3-methyl-4, 5-dichlorpyrazol*, $C_{10}H_8N_2Cl_2$, wird rein erhalten, wenn man das Phenylmethylmonochlorpyrazol mit Phosphorpentachlorid auf 120° erhitzt; es kristallisiert aus Alkohol in weißen Nadeln vom Schmelzp. 55°, löst sich in konzentrierter Salzsäure und geht durch Erhitzen mit Jodmethyl auf 100 bis 120° in das *Jodmethylat eines 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-4-jodpyrazols*, $C_{11}H_{11}N_2ClJ_2$, über. Dieses Jodmethylat kristallisiert aus heißem Wasser in langen, weißen Nadeln und

schmilzt bei 229° unter Zersetzung. *p-Chlorphenyl-3-methyl-4,5-dichlorpyrazol*, $C_3N_2Cl_2(CH_3)(C_6H_4Cl)$, bildet sich, wenn man längere Zeit in Chlorpyrazol Chlorgas einleitet; es kristallisiert aus Alkohol in weißen Nadeln und schmilzt bei 130°. *1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol-4-phosphinsäure*, $C_3N_2Cl(CH_3)(C_6H_5).PO(OH)_2$, entsteht neben Chlorpyrazol durch Erhitzen von Antipyrin mit Phosphoroxychlorid auf 200° und Eintragen des Rohrinhaltes in Wasser; es wird auch erhalten, indem man das Phenylmethylchlorpyrazol oder dessen Chlormethylat mit Phosphoroxychlorid auf 200° erhitzt und das entstandene Oxychlorphosphin, $C_{10}H_8N_2Cl.POCl_2$, mit Wasser behandelt. Die Phosphinsäure kristallisiert aus heißem Wasser in derben, weißen Blättchen vom Schmelzp. 191°, ist in Alkohol und in wässerigen Alkalien leicht löslich und gibt ein weißes, amorphes Silbersalz, $C_{10}H_8N_2ClPO(OAg)_2$, das in Ammoniak leicht löslich ist. Die Phosphinsäure spaltet sich beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 150° im Rohr in Chlorpyrazol und Phosphorsäure. Beim Erhitzen der Säure für sich tritt Spaltung in Chlorpyrazol und Metaphosphorsäure ein. *Min.*

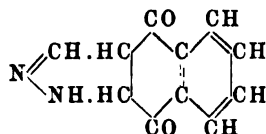
H. v. Pechmann und Eugen Seel. Über die Addition von Diazomethan an Chinone[1]. — Durch Einwirkung von Diazomethan auf Chinon in ätherischer Lösung entsteht ein unbeständiger Körper, der sich gelb, rot und endlich braun färbt und nach dem Trocknen sich in eine schwarze, kohlige Masse verwandelt. Läßt man diese Substanz unter Äther stehen oder versetzt ihre Lösung in verdünnter Natronlauge mit einer Säure, so bildet sich das *Diketobenzodisdihydropyrazol*,



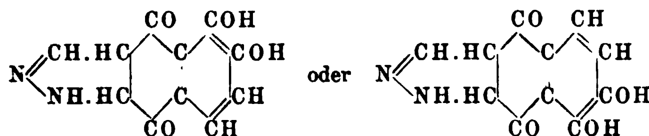
Das neue Produkt bildet ein farbloses Pulver, zersetzt sich bei 300°, ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, in Alkalien mit gelber Farbe löslich. Es enthält zwei durch Metalle, Alkyle und Acyle vertretbare Wasserstoffatome, ferner zwei Ketogruppen und wird weder durch heißes Permanganat, noch durch Kochen mit Schwefelsäure oder rauchender Salpetersäure wesentlich angegriffen; Reduktionsmittel sind ohne Einwirkung. Das *Diacetylderivat*, $C_{12}H_{12}O_4N_4$, durch Kochen der Verbindung mit

[1]) Ber. 32, 2292—2300; 15. Mitteilung über Diazomethan.

Essigsäureanhydrid dargestellt, kristallisiert aus einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Eisessig in farblosen Nadeln, schmilzt bei 300° noch nicht und ist in den gewöhnlichen Solventien unlöslich. Das *Diphenylhydrazon*, $C_{20}H_{20}N_8$, bildet ein gelbes, mikrokristallinisches Pulver, schmilzt bei 266° und ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich; die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rein blau. — *Diketonaphtodihydropyrazol*,



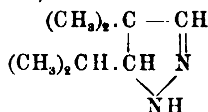
aus α-Naphtochinon und Diazomethan in ätherischer Lösung, kristallisiert aus heißem Eisessig in farblosen Nädelchen, sublimiert beim Erhitzen und schwärzt sich bei 280°; in allen Lösungsmitteln schwer löslich, leichter in Pyridin, wird von Alkalien mit grüngelber Farbe aufgenommen. Oxydations- und Reduktionsmittel sind ohne Einwirkung. Mit Brom entsteht ein unbeständiges Additionsprodukt. Die *Monobenzoylverbindung*, $C_{18}H_{12}O_3N_2$, kristallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 185°. Das *Monophenylhydrazon* bildet ziegelrote Nädelchen (aus kochendem Eisessig), schmilzt bei 272° unter Zersetzung, löst sich in den meisten Solventien schwer, in Alkalien erst beim Erwärmen; die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist violett. Das *Monoxim*, $C_{11}H_9O_2N_3$, kristallisiert aus Eisessig oder Pyridin in Nädelchen vom Schmelzp. 276°. *Dioxydiketonaphtodihydropyrazol*,



entsteht durch Verseifung der unten beschriebenen Acetylverbindungen durch Säuren oder Alkalien und bildet orangerote Nädelchen; es ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich, sublimiert leicht und schmilzt bei 300°. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit roter Farbe und braungelber Fluorescenz; die alkalische Lösung ist fuchsinrot. *Diacetyldioxydiketonaphtodihydropyrazol*, $C_{15}H_{12}O_6N_2$, aus Diacetylnaphtazarin und Diazomethan, kristallisiert aus Aceton in Nadeln vom Schmelzp. 175°, ist in den meisten Solventien schwer löslich und löst sich in Alkalien mit violetter Farbe. Durch Auflösen in Essigsäureanhydrid entsteht das *Triacetylderivat*, $C_{17}H_{14}O_7N_2$, welches aus kochendem Eisessig

in grünstichigen Blättchen vom Schmelzp. 173° kristallisiert; löst sich in konzentrierter Schwefelsäure oder in überschüssigem Alkali mit fuchsinroter Farbe. Durch Oxydation des vorstehenden Triacetats mit etwa 13 proz. Salpetersäure in der Siedehitze entsteht die *Pyrazol-4, 5-dicarbonsäure*, $C_5H_4O_4N_2 + H_2O$, welche aus heißer, etwa 13 proz. Salpetersäure in weißen, glänzenden Nadeln kristallisiert und bei 260° unter Gasentwickelung schmilzt. Die Säure ist in heißem Wasser und in Alkohol leicht löslich, in Äther schwer löslich, in Chloroform unlöslich; sie entsteht auch durch Kochen des Pyrazolin-4, 5-dicarbonsäuremethylesters mit 20 proz. Salpetersäure und zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Kohlendioxyd und Pyrazol (Schmelzp. 69 bis 70°). *Pyrazol-4, 5-dicarbonsäuremethylester*, $C_7H_8O_4N_2$, bildet sich durch Oxydation des Pyrazolin-4, 5-dicarbonsäureesters mit Brom, kristallisiert aus heißem Wasser in weißen Nadeln vom Schmelzp. 141° und ist in den meisten Lösungsmitteln löslich. *Min.*

Adolf Franke. Über die Umlagerung des Bisisopropylazimethylens in ein Pyrazolinderivat (4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin)[1]. — *Isobutyraldazin (Bisisopropylazimethylen)*, $(CH_3)_2CH$ $CH:N.N:CH.CH(CH_3)_2$, bildet sich durch Erwärmen von Isobutyraldehyd mit einer wässerigen Lösung von Hydrazinhydrat (aus Hydrazinsulfat und Natriumcarbonat) auf dem Wasserbade. Es stellt eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit vom Schmelzp. 163° dar und gibt ein Silbersalz, $C_8H_{16}N_2.AgNO_3$, welches gegen 115° unter vollständiger Zersetzung schmilzt. Beim Kochen des Aldazins mit verdünnter Salzsäure oder durch Behandeln mit kalter, konzentrierter Schwefelsäure tritt Spaltung in Isobutyraldehyd und das entsprechende Hydrazinsalz ein; bei der Einwirkung von konzentrierter Salzsäure, rauchender Jodwasserstoffsäure oder Maleïnsäure entstehen unter Umlagerung Salze des 4, 4-Dimethyl-5-isopropylpyrazolins (s. u.). Aus Isobutyraldazin und Jodäthyl entsteht bei gewöhnlicher Temperatur eine kristallisierte Verbindung, die aus Alkohol durch Chloroform als fast rein weiße, zarte Nadeln ausgefällt wird und wahrscheinlich ein Gemenge von Mono- und Dijodäthyladditionsprodukt ist. *4,4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin*,



[1] Monatsh. Chem. 20, 847—875; Wien. Akad. Ber. 108, 556—584; vergl. auch JB. f. 1898, S. 2277.

läßt sich aus seinen Salzen (Bildung s. o.) durch Alkalien, auch schon durch Kochen mit Wasser abscheiden. Es stellt ein wasserhelles, etwas dickliches Öl von intensivem, an Campher und etwas an Ammoniak erinnernden Geruch dar, das auch beim Abkühlen auf — 20° nicht fest wird. Siedep. 200°, corr. 202,5°. Es löst sich in Säuren unter Bildung unbeständiger Salze auf und gibt mit Silbernitratlösung ein aus flimmernden Blättchen bestehendes Silbersalz. Die verdünnte salzsaure Lösung zeigt sehr deutlich die Wirsingsche Pyrazolinreaktion, während mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure keine Färbung bemerkbar ist. Das Chlorhydrat, $C_8H_{16}N_2 . HCl$, bildet monoklin-holoedrische Kristalle ($a:b:c = 1{,}392\,55 : 1 : 0{,}843\,99$) vom Schmelzp. 149°; das Jodhydrat, $C_8H_{16}N_2 . HJ$ (farblose Kristalle), löst sich leicht in Wasser und in heißem Alkohol; das maleïnsaure Salz ist ein dicker, zäher Sirup. Das *Acetylderivat*, $C_8H_{15}N_2 . C_2H_3O$, durch Kochen des Pyrazolins mit Essigsäureanhydrid dargestellt, bildet ein wasserhelles, dickliches Öl und siedet bei 120 bis 125° unter 13 mm Druck. Das *Benzoylderivat*, $C_8H_{15}N_2 . CO . C_6H_5$, wird nach der Methode von Schotten-Baumann erhalten und kristallisiert aus verdünntem Alkohol in Nädelchen vom Schmelzp. 70°. Aus dem Pyrazolinderivat und Jodäthyl entsteht schon in der Kälte ein Additionsprodukt, das sich aus Alkohol auf Zusatz von Äther in weißen, zarten Nädelchen abscheidet. Das Dimethylisopropylpyrazolin addiert lebhaft Brom, entfärbt Permanganat-Sodalösung schon in der Kälte sofort und ist gegen Säuren, Alkalien und reduzierende Mittel sehr beständig; von Chromsäuregemisch und saurer Permanganatlösung wird es sehr heftig angegriffen und unter Kohlensäure- und Stickstoffentwickelung vollständig zerstört. Durch sehr vorsichtige Oxydation mit $^1/_2$ proz. Permanganatlösung unter Eiskühlung erhält man aus dem Pyrazolinderivat Diisopropylketon, einen Körper $C_8H_{14}ON_2$, Isobuttersäure, Oxyisobuttersäure, Essigsäure, Aceton, Oxalsäure und sehr geringe Mengen einer kristallisierten Säure vom Molekulargewicht etwa 160°. Der *Körper* $C_8H_{14}ON_2$ bildet weiße Kristalle, ist in Wasser, Alkohol und Äther löslich und unzersetzt destillierbar (Siedep. 245° uncorr.) und sublimiert in Nädelchen. — Beim Versetzen der ätherischen Lösung von Dimethyl- und Diäthylketazin mit alkoholischer Salzsäure tritt Spaltung in Hydrazinchlorhydrat ein. — *Propionaldazin (Bisäthylazimethylen)*, $CH_3 . CH_2 . CH : N . N : CH . CH_2 . CH_3$, wird aus Propionaldehyd, Hydrazinsulfat und Sodalösung dargestellt und bildet ein wasserhelles, leicht bewegliches Öl vom Siedep. 144 bis 146°; bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff in ätherischer

Lösung entsteht neben Hydrazinbichlorhydrat ein Öl (Pyrazolinderivat?), das deutlichen Camphergeruch zeigt. *Capronaldazin (Bis-n-Amylazimethylen)*, $C_5H_{11}.CH:N.N:CH.C_5H_{11}$, aus Capronaldehyd (Siedep. 128°), Hydrazinsulfat und Sodalösung, stellt ein wasserhelles, dickflüssiges Öl vom Siedep. 246° dar; beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung tritt Spaltung in Hydrazinchlorhydrat und Capronaldehyd ein. *Min.*

C. Schuyten. Über metallische Benzopyrine [1]). — In dem Bestreben, den salicylsauren Doppelsalzen von Metall und Antipyrin ähnlich zusammengesetzte Doppelverbindungen zwischen Metallbenzoaten oder Benzoësäure und Antipyrin zu erhalten, stellt Verfasser fest, daß konstant zusammengesetzte *Benzopyrine* nicht erhalten werden können, sondern Gemische wechselnder Zusammensetzung, deren Eigenschaften eingehend beschrieben werden. *Gthr.*

C. Schuyten. Über die Konstitution der metallischen Salipyrine [2]). — Nach der Ansicht des Verfassers wird die Nichtexistenzfähigkeit von *Benzopyrinen* [3]) im Gegensatz zu den beständigen *Antipyrinmetallsalicylaten* durch das Fehlen der Phenolhydroxylgruppe der letzteren bedingt, andererseits durch die Anwesenheit der für Anhydride charakteristischen Gruppen (z. B. Phtaleïne) aufgehoben. Verfasser diskutiert an der Hand der Konstitutionsformeln die drei Typen von Salipyrinen: 1. Fe, 2. Mg (Mn, Co, Ni, Zn, Cd), 3. Cu (Pb) und die nach den gewöhnlichen Methoden nicht erhältlichen Salipyrine der Metalle Al, Cr, Ag, Au, Hg und Ur. *Gthr.*

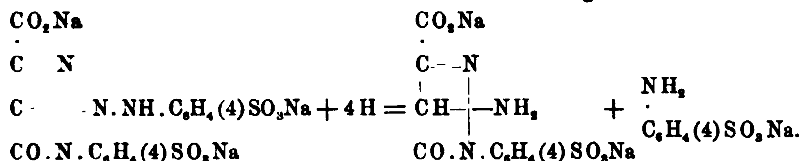
C. Schuyten. Über das Doppelchlorür von Kupfer und Antipyrin [4]). — Nach einer früheren Mitteilung des Verfassers [5]) enthält das *Doppelsalicylat* von Kupfer und Antipyrin, $C_{11}H_{12}N_2O[C_6H_4(OH)COO]_2Cu$, nur 1 Mol. Antipyrin, obgleich Kupfer zweiwertig auftritt. Verfasser erhielt aus einem Gemisch von Kupferchlorid und Antipyrin das Salz $CuCl_2(C_{11}H_{12}N_2O)_2$ in rubinroten, wasserfreien Nadeln vom Schmelzp. 145°, dessen Lösung sauer reagiert und die Reaktionen des Kupfers und Antipyrins gibt. *Gthr.*

Ed. Bourgeois. Über die Konstitution der metallischen Salipyrine (metallischen Antipyrinsalicylate) [6]). — Polemische Bemerkungen gegen Schuyten [7]) ohne neue Versuchsergebnisse. *Min.*

---

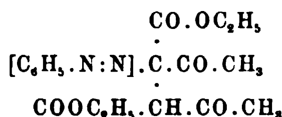
[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 37, 126—134. — [2]) Daselbst, S. 135—139; vergl. JB. f. 1897, S. 2402 f.; f. 1898, S. 1827 f. — [3]) Belg. Acad. Bull. [3] 37, 126—134; vergl. das vorangehende Referat. — [4]) Belg. Acad. Bull. [3] 37, 140—142. — [5]) Daselbst [3] 35, 836—849; 36, 172—187; JB. f. 1898, S. 1827 f. — [6]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 451—456. — [7]) Belg. Acad. Bull. [3] 37, 135; vergl. die vorangehenden Referate.

Richard Anschütz. Über die Konstitution des Tartrazins. (II. Abhandlung)[1]. — Wird ein Gemisch von 80 g Tartrazin und 40 g Kochsalz in 800 ccm Wasser bei 100° gelöst und unter beständigem Rühren mit 160 g Zinkstaub eine Viertelstunde erhitzt, bis die gelbe Farbe verschwunden ist, so findet Spaltung des Farbstoffes in Sulfanilsäure und in Aminotartrazinogensäure statt:



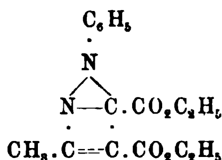
Diese Reaktion entspricht der Spaltung des sogenannten 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-4-azobenzols in Anilin und Phenylmethyl-4-amidopyrazolon. Die freie *Aminotartrazinogensäure (1-p-Sulfoxylphenyl-4-amidopyrazolon-3-carbonsäure)*, $C_{10}H_9O_6N_3S$, wird aus dem sauren Natriumsalz (s. u.) durch Behandlung mit Salzsäure erhalten, kristallisiert aus etwa 40 proz. Alkohol oder besser aus verdünnter Salzsäure in schweren, kleinen Kristallnadeln, ist in kaltem Wasser, Alkohol und Eisessig fast unlöslich und löst sich in warmem, verdünntem Alkohol und in warmer, verdünnter Salzsäure leichter auf. Die Lösungen in Alkalicarbonaten färben sich an der Luft violett durch Sauerstoffaufnahme. Die Lösung der Säure färbt sich, mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt, dunkelviolett. Beim Erhitzen zersetzt sich die Säure, ohne zu schmelzen, unter Schwärzung. Das saure aminotartrazinogensaure Natrium, $C_{10}H_8O_3N_3(SO_3Na)$, bildet fast farblose Kriställchen. Die Aminotartrazinogensäure ist wahrscheinlich die p-Sulfosäure des von J. Tafel[2]) aus Diphenylhydrazindioxyweinsäure erhaltenen, von ihm als Phenylhydrazinamidooxalessigsäureanhydrid beschriebenen Körpers, dessen Benzoylderivat W. Wislicenus[3]) aus Oxalhippursäure bereitete. *Min.*

Carl Bülow und Alfred Schlesinger. Darstellung von Isopyrazolderivaten aus [b-Anilinazo]-diacetbernsteinsäureester[4]). — Zur Darstellung des *[b-Anilinazo]-diacetbernsteinsäureäthylesters*,

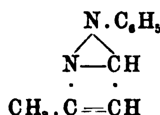


[1]) Ann. Chem. **306**, 1—5; vergl. die erste Abhandlung daselbst **294**, 219; JB. f. 1896, S. 1694. — [2]) Ber. **20**, 246; JB. f. 1887, S. 2121. — [3]) Ber. **24**, 1261; JB. f. 1891, S. 1891. — [4]) Ber. **32**, 2880—2891.

werden 2 g Diacetbernsteinsäureester in 50 ccm Alkohol gelöst und mit 14 ccm einer frisch bereiteten, 5 proz. Diazobenzolchloridlösung versetzt. Auf Zusatz von soviel Natriumacetat, bis eben leichte Trübung der Reaktionsflüssigkeit eintritt, scheidet sich die neue Verbindung ab, die nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 108° schmilzt. Die gelbe Lösung in konzentrierter Schwefelsäure färbt sich mit Permanganat oder Kaliumbichromat violett. Der Ester kristallisiert in gelblichen, glänzenden Blättchen, ist gut löslich in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Ligroin und entsteht auch bei der Einwirkung von 2 Mol. Diazobenzol auf 1 Mol. Diacetbernsteinsäureester. *1-Phenyl-3-methyl-[isopyrazol]-4, 5-dicarbonsäureester*,



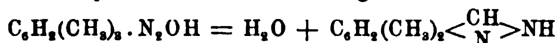
bildet sich, wenn man [b-Anilinazo]-diacetbernsteinsäureester mit Wasser am Rückflußkühler zum lebhaften Sieden erhitzt. Er kristallisiert aus verdünntem Alkohol in großen, nur ganz schwach gefärbten, durchsichtigen, monoklinen Tafeln ($a:b:c$ = 0,6072 :?:0,9663), schmilzt bei 51,5°, ist leicht löslich in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer in Ligroin und so gut wie unlöslich in Wasser. Er läßt sich in kleinen Mengen unzersetzt destillieren und zeigt, in alkoholischer Lösung reduziert, die Knorrsche Pyrazolinreaktion. Derselbe Dicarbonsäureester entsteht unter Essigsäureabspaltung, wenn man den [b-Anilinazo]-diacetbernsteinsäureester im Vakuum bis zur beginnenden Reaktion erhitzt. Die entsprechende *1-Phenyl-3-methyl-[isopyrazol]-4, 5-dicarbonsäure*, $C_{12}H_{10}O_4N_2$, entsteht durch Verseifen des Esters mittels wässerigen Alkalis oder verdünnter Mineralsäuren in der Siedehitze. Sie bildet sich aber auch, wenn man den [b-Anilinazo]-diacetbernsteinsäureester am Rückflußkühler mit verdünnter Natronlauge kocht; es werden dadurch 1 Mol. Essigsäure und 2 Mol. Alkohol abgespalten. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Äther und scheidet sich, aus ihren verdünnt-alkalischen Lösungen in der Siedehitze gefällt, meist in ganz charakteristischen Kriställchen vom Schmelzp. 247° ab. Das saure Ammoniumsalz bildet rhombische Tafeln; aus ihm gewinnt man durch Umsetzung mit Silbernitrat in der Hitze das Silbersalz, $C_{12}H_9O_4N_2Ag$. *1-Phenyl-3-methylisopyrazol*,



entsteht unter Kohlensäureabspaltung aus der bei 248° schmelzenden Dicarbonsäure durch Erhitzen über den Schmelzpunkt. Dickes, schwach gelblich gefärbtes, nicht erstarrendes Öl von chinolinartigem Geruch. Siedep. 255 bis 265°. Gibt ein *Jodmethylat* vom Schmelzp. 287° und ein Platindoppelsalz (große, gelbe, derbe Platten) vom Schmelzp. 198°. *Min.*

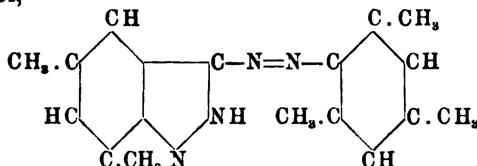
Benzopyrazol- oder Indazolgruppe.

Eugen Bamberger. Über die Einwirkung von Alkalien auf orthomethylierte Diazoniumsalze; ein Beitrag zur Kenntnis der Indazole [1]). — I. *Allgemeiner Teil.* Bei der Einwirkung von Alkalien auf Diazoniumsalze unter bestimmten Umständen entstehen bekanntlich nach der Gleichung: $2(Arr.N_2.Cl) + 2NaOH = 2NaCl + H_2O + (Arr.N_2)_2O$ gelbgefärbte, sehr explosive Diazoanhydride [2]). In der vorliegenden Abhandlung zeigt Verfasser, daß die Klasse der o-methylierten Diazoniumsalze von dem obigen Reaktionsschema abweicht. Überläßt man z. B. eine saure Lösung von Diazomesidin der Einwirkung von Natronlauge, so entstehen zwei Substanzen, eine farblose von der Formel $C_9H_{10}N_2$, Dimethylindazol, entstanden gemäß der Gleichung:



$$C_6H_2(CH_3)_3.N_2OH = H_2O + C_6H_2(CH_3)_2<^{CH}_{N}>NH$$

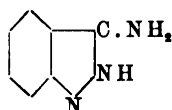
und eine orangegelbe, $C_{18}H_{20}N_4$, die auf Grund ihrer Abbauprodukte als ein Azokörper, und zwar als Iz_3-Mesitylazo-2,6-B-dimethylindazol,

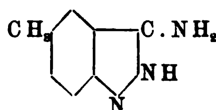


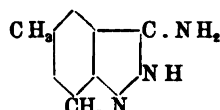
aufgefaßt werden muß, erzeugt durch Kombination unveränderten Diazomesidins mit Dimethylindazol. Neben Dimethylindazol und

[1]) Ann. Chem. 305, 289—370; vergl. auch JB. f. 1898, S. 2285. — [2]) Ber. 29, 446; JB. f. 1896, S. 1889 ff.

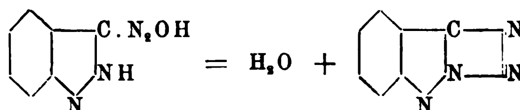
Mesitylazodimethylindazol ließen sich aus dem Reaktionsprodukt folgende Körper isolieren: zwei durch ihre Löslichkeit in Äther unterschiedene Harze, Mesitol, Mesitylen, Monochlormesitylen, Mesidin und Mesitylensäure. In analoger Weise wurden aus diazotiertem o-Toluidin Indazol und o-Tolylazoindazol, aus diazotiertem as. m-Xylidin Methylindazol neben 1,3-Xylylazomethylindazol gewonnen. o-Tolylazoindazol wird durch Reduktion zerlegt in Amidoindazol und o-Toluidin, 1,3-Xylylazomethylindazol entsprechend in Amidomethylindazol und as. m-Xylidin, Mesitylazodimethylindazol in Amidodimethylindazol und Mesidin. Die so erhaltenen Iz-Amidoindazole:







zeigen im großen und ganzen den Klassencharakter der Anilinbasen, liefern aber beim Behandeln mit salpetriger Säure unter bestimmten Bedingungen freie Diazohydroxyde, $R.N_2OH$, welche sich in Form gelb gefärbter, beständiger Niederschläge abscheiden. Die letzteren kuppeln mit Phenolaten an und für sich mit ganz anderer Nüance, als wenn sie zuvor durch Mineralsäuren oder durch warme Ätzalkalien oder durch kochendes Wasser in Lösung gebracht worden sind. Die Indazoldiazohydroxyde lösen sich in verdünnter Salzsäure nach kurzem Schütteln mit gelber Farbe auf; fügt man zu diesen Lösungen Natriumhydroxyd oder Kaliumacetat hinzu, so scheiden sich nicht wieder die ursprünglichen Körper, sondern deren Anhydride, die Indazoltriazolene, aus:

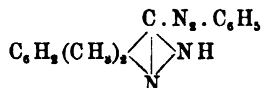


Die Iz-Amidoindazole zeigen die Hofmannsche Isonitrilreaktion nicht, ein Mangel, welchen sie mit 4-Amidoantipyrin, 3,5-Dimethyl-4-amidopyrazol und 1,3,5-Trimethyl-4-amidopyrazol teilen. Bei Gegenwart von Alkalien werden die Amidoindazole durch den Luftsauerstoff gerötet. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion kann durch Anwendung von ganz wenig Ferricyankalium (an Stelle von Luft) sehr gesteigert werden. Dabei bilden sich kristallisirte, rote, metallisch grünglänzende Farbstoffe, welche in verdünnten Mineralsäuren leicht lösliche, primäre (diazotierbare) Basen sind. — II. *Über die Einwirkung von Natronlauge auf Diazomesidin.*

Wird die auf —8° abgekühlte Lösung von diazotiertem Mesidin (215 g) in eine aus 215 g Natriumhydroxyd und etwa 1 Liter Wasser bereitete und zwar auf —10° abgekühlte Lauge gegossen, so scheidet sich bald eine hellgelbe Masse ab, welche nach 20stündigem Stehen bei 0° abfiltriert wird. Aus dieser Masse erhält man 11 g Dimethylindazol und 33 g Mesitylazodimethylindazol. Bezüglich der Reindarstellung dieser Körper und der Verarbeitung der Nebenprodukte vergl. das Original. Das *2,6-B-Dimethylindazol*, $C_9H_{10}N_2$, kristallisiert aus Benzol-Ligroin in feinen, weißen, verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 133 bis 134° und löst sich in Alkohol und Benzol schon in der Kälte sehr leicht, in Ligroin und heißem Wasser schwer, in kaltem Wasser äußerst wenig; in verdünnter Salzsäure ist es sehr leicht löslich. Durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht *Acetyldimethylindazol*,



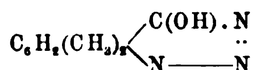
welches aus Alkohol in feinen, langen, weißen Nadeln vom Schmelzp. 116 bis 117° kristallisiert, in Wasser schwer, in Alkohol ziemlich leicht, in Petroläther sehr leicht löslich ist. Das *Iz-3-Mesitylazo-2,6-B-dimethylindazol*, $C_{18}H_{20}N_4$, kristallisiert aus Eisessig oder Alkohol in hell orangegelben, verfilzten, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 258° und sublimiert in haarfeinen Nadeln von schwefelgelber Farbe. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit violettblauer Farbe auf, welche auf Zusatz von Nitrat oder Nitrit in kirschrot umschlägt. Der Azokörper löst sich in wässeriger, nicht zu verdünnter Natronlauge auf; in konzentrierter Salzsäure ist er sehr wenig löslich. Mesitylazodimethylindazol entsteht auch durch Einwirkung von Dimethylindazol auf diazotiertes Mesidin. In analoger Weise erhält man aus Dimethylindazol und Diazobenzol das *Iz-3-Phenylazo-2,6-B-dimethylindazol*,



welches feine, goldgelbe Nadeln vom Schmelzp. 206,5 bis 207,5° bildet. Leicht löslich in heißem Alkohol und in kaltem Benzol. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist indigblau und wird durch wenig Salpeter rhodaminrot, durch mehr Salpeter eosinfarbig. Das *3-Iz-Amido-2,6-B-dimethylindazol*, $C_9H_{11}N_3$, welches durch Reduktion des Mesitylazo-2,6-dimethylindazols mit Zinnchlorür

oder mit alkoholischem Schwefelammonium neben Mesidin entsteht, schmilzt bei 150 bis 151° und ist in kochendem Wasser und in siedendem Benzol ziemlich leicht löslich. Aus beiden Solventien scheidet es sich entweder in weißen, kompakten, seideglänzenden Nadeln oder in Blättern aus. Äther löst die Base ziemlich schwierig, Chloroform leicht, Alkohol sehr leicht. Fehlings Reagens erzeugt in der wässerigen Lösung der Base eine grüne, sofort in grünblau, dann in grauviolett umschlagende Färbung. Silbernitrat und Sublimat bringen voluminöse, weiße Niederschläge hervor. Sodahaltiges Permanganat wird momentan reduziert. Die Reduktion des Mesitylazodimethylindazols mit Natrium und Alkohol führt, da das Amidodimethylindazol zum Teil weiterer Spaltung anheimfällt, zu einem Gemisch von diesem mit Dimethylindazol, Mesidin und Ammoniak. *Benzyliden-Iz-3-amido-2,6-B-dimethylindazol*, $C_{16}H_{15}N_3$, aus der Base und Benzaldehyd in alkoholischer Lösung erhalten, kristallisiert aus Benzol oder Alkohol oder Essigester-Ligroin in farblosen Nadeln oder auch großen Doppelpyramiden und schmilzt bei 183,5 bis 184,5°. *2,6-B-Dimethylindazolylthioharnstoff*, $C_{10}H_9N_3S$, entsteht durch Einwirkung von Thiophosgen auf Amidodimethylindazol und kristallisiert aus hochsiedendem Ligroin in hellgelben, verfilzten, feinen Nadeln vom Schmelzp. 208 bis 209°. *Iz-3-Benzolsulfamido-2,6-B-dimethylindazol*, $C_9H_{10}N_3 . SO_2 . C_6H_5$, entsteht beim Erwärmen der Base mit Benzolsulfochlorid in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat und kristallisiert aus verdünntem Alkohol in rechteckigen, glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 232 bis 233°; löslich in Ätzalkalien und in kalter Soda. *Diazohydroxyd des Iz-3-Amido-2,6-B-dimethylindazols*, $C_9H_9N_2 . N_2OH$, fällt aus, wenn man die Base unter Vermeidung eines allzu großen Überschusses von Mineralsäure diazotiert. Hellgelber, schleimiger Niederschlag, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, mäßig leicht löslich in Alkohol und Aceton; Zersetzungsp. 130°. Die Lösung in verdünntem Alkohol oder Aceton färbt sich auf Zusatz einer alkalischen α-Naphtollösung zunächst schwach rot, dann blau; die Farbe nimmt zusehends an Intensität zu. Dieses intensive Blau geht bei längerem Stehen oder viel schneller beim Erwärmen in Violettrot und schließlich in reines, tiefes Rot über. Die Lösungen in Mineralsäuren oder in Natronlauge oder in heißem Wasser färben sich schon in der Kälte mit Naphtolat momentan intensiv rot. Das Diazohydroxyd löst sich in Salzsäure unter Bildung von Dimethylindazoltriazolenchlorhydrat, in Wasser unter Bildung von Dimethylindazoltriazolen selbst auf. Die alkalische Lösung scheint

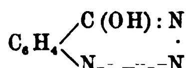
normales Dimethylindazoldiazotat zu enthalten. Die wässerige Lösung liefert beim Kochen ein braunes, amorphes Pulver und Dimethylindazol vom Schmelzp. 133 bis 134°. *Dimethylindazolylazo-β-naphtol*, $C_{19}H_{16}ON_4$, aus diazotiertem *Dimethylamidoindazol* und β-Naphtol, ist in kochendem Alkohol und Xylol schwer löslich und kristallisiert in rotbraunen, bronzeglänzenden Nadeln, welche bei raschem Erhitzen bei 266 bis 267° schmelzen und in englischer Schwefelsäure mit indigblauer Farbe löslich sind. Durch Erhitzen mit verschiedenen Solventien läßt sich der Oxyazokörper in das pentacyklische Anhydrid verwandeln. Reduktionsmittel verwandeln den Azofarbstoff in Dimethylamidoindazol und Amidonaphtol. *Iz-3-Chlor-2,6-B-dimethylindazol*, $C_9H_9N_2Cl$, entsteht unter N-Entwickelung, wenn man das freie Diazohydroxyd mit konzentrierter Salzsäure unter Rückfluß kocht; es kristallisiert in wolligen, verfilzten, feinen Nadeln vom Schmelzp. 174° und löst sich sehr leicht in Alkohol und Äther, etwas schwerer in siedendem und nur ganz wenig in kaltem Wasser; leicht löslich in verdünnter Natronlauge. *B-1,3-Dimethyl-Ph-oxy-β-phentriazin*,



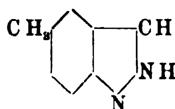
bildet sich durch Oxydation des Dimethylamidoindazols mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung und kristallisiert aus kochendem Benzol in feinen, farblosen, glasglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 219 bis 220°; ziemlich schwer löslich in kochendem Wasser, löslich in verdünnter Natronlauge und in Ammoniak. — III. *Über die Einwirkung von Natronlauge auf Diazo-o-toluidin*; bearbeitet von Anton v. Goldberger. Die Reaktion erfolgt am besten bei einer Temperatur von —10 bis —5°. Der sich ausscheidende Niederschlag wird wiederholt mit kalter, verdünnter Salzsäure extrahiert, um das Indazol zu entfernen. Der Rückstand wird einige Tage bei 40 bis 50° getrocknet, fein zerrieben und mit Äther ausgezogen, in welchem sich das zweite Reaktionsprodukt, das Iz-3-o-Tolylazoindazol, löst. Das *Indazol*, $C_7H_6N_2$, sublimiert schon auf kochendem Wasserbade in glänzenden, weißen Nadeln und schmilzt bei 146,5°. Das *Iz-3-o-Tolylazoindazol*, $C_{14}H_{12}N_4$, kristallisiert aus kochendem Xylol in hell orangegelben, feinen Nadeln vom Schmelzp. 211 bis 211,5°, welche sich sehr leicht in siedendem Eisessig, leicht in kochendem Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Xylol, schwer in Äther und sehr schwer in Ligroin lösen. Das Tolylazoindazol besitzt ganz schwach

basische und zugleich ganz schwach saure Eigenschaften und löst sich in englischer Schwefelsäure mit violettroter Farbe auf. Es entsteht auch, wenn man Indazol in alkalischer Lösung mit diazotiertem o-Toluidin kombiniert. *Phenylazo-Iz-3-indazol*, $C_{13}H_{10}N_4$, wird in analoger Weise gewonnen und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Xylol bei 185,5 bis 186°. *Iz-3-amidoindazol*, $C_7H_7N_3$, entsteht neben o-Toluidin bei der Reduktion des eben beschriebenen Azokörpers durch Schwefelammonium; es kristallisiert aus kochendem Wasser unter Zusatz von Tierkohle in silberweißen, atlasglänzenden Blättern oder in Nadeln, aus einem Gemisch von Äther und wenig Benzol in glasglänzenden, kompakten, monosymmetrischen Prismen. Die Base schmilzt bei 153,5 bis 154,5°, ist in den meisten organischen Solventien — zumal in der Wärme — leicht, in Ligroin schwer, in Äther etwas schwer löslich; in kochendem Wasser ist sie reichlich löslich. Beständig gegen Säuren; die wässerige Lösung nimmt auf Zusatz von Natronlauge eine intensive, beim Kochen noch stärker werdende, himbeerrote Farbe an. Der die Reaktion bedingende Farbstoff kristallisiert aus Alkohol in bronzeglänzenden, braunroten Nadeln vom Schmelzp. 234 bis 235°. Das Sulfat des Amidoindazols, $(C_7H_7N_3)_2 . H_2SO_4$, kristallisiert aus Wasser in glanzlosen Nadeln vom Schmelzp. 223 bis 224°; das Pikrat bildet glänzende, feine, gelbe Nadeln (aus Wasser), das Chlorhydrat flache Nadeln. *Diacetylamidoindazol*, $C_{11}H_{11}O_2N_3$, scheidet sich beim Vermischen der Base mit Essigsäureanhydrid aus und kristallisiert aus alkoholhaltigem Wasser in langen, weißen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 177 bis 178°. *Dibenzoylamidoindazol*, $C_{21}H_{15}O_2N_3$, aus der Base, Benzoylchlorid und Natronlauge erhalten, kristallisiert aus verdünntem Alkohol oder aus Xylol in weißen Nadeln vom Schmelzp. 182°. *p-Nitrobenzylidenamidoindazol*, $C_{14}H_{10}O_2N_4$, aus der Base und p-Nitrobenzaldehyd in alkoholischer Lösung dargestellt, bildet eigelbe, verfilzte Nadeln und schmilzt bei 232 bis 234°. Beim Behandeln von Iz-3-Amidoindazol mit Natrium und Alkohol findet Spaltung in Indazol und Ammoniak statt. *Diazoindazolhydroxyd*, $C_7H_6ON_4$, scheidet sich als bräunlichgelber Niederschlag aus, wenn man eine Lösung von Amidoindazol in 2 proz. Salzsäure mit Natriumnitritlösung versetzt. Es zersetzt sich bei 128° und ist in Alkohol und Aceton leicht löslich. Durch Kochen des Diazohydroxyds mit Wasser entsteht unter Abspaltung von Wasser das *Indazoltriazolen*, $C_7H_4N_4$, welches prächtige, jodbleiähnliche, atlasglänzende Nadeln vom Schmelzp. 104° bildet. *Indazolylazo-β-naphtol*, $C_{17}H_{12}ON_4$, kristallisiert aus Amylalkohol oder Xylol in feinen,

verfilzten, leuchtend ziegelroten Nadeln vom Schmelzp. 250 bis 251° und löst sich in englischer Schwefelsäure mit violettblauer Farbe auf, welche auf Zusatz von Salpeter in Rot umschlägt. *Diazoamidoindazol*, $C_{14}H_{11}N_7$, entsteht durch Diazotieren des Amidoindazols in essigsaurer Lösung, ist ein eigelber Niederschlag, zersetzt sich bei 183° und löst sich in organischen Solventien ziemlich leicht auf; α-Naphtylamin bewirkt in der eisessigsauren Lösung momentan intensive Rötung. *Iz-3-Chlorindazol*, $C_7H_5N_2Cl$, kann aus der salzsauren Indazoltriazolenlösung sowohl nach Sandmeyers oder Gattermanns Methode, als auch durch einfaches Verkochen mit überschüssiger, konzentrierter Salzsäure dargestellt werden. Es kristallisiert aus kochendem Wasser oder Ligroin in langen, weißen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 148 bis 148,5°, ist in Alkohol, Äther, Benzol spielend, in Wasser und Ligroin in der Hitze ziemlich leicht löslich und sublimiert in langen, glänzenden Nadeln; in verdünnten Ätzlaugen und in konzentrierten Mineralsäuren löst es sich schon in der Kälte auf. *Ph-oxy-β-phentriazin*,

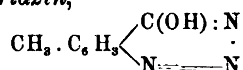


entsteht durch Oxydation des Amidoindazols mit Wasserstoffsuperoxyd und Soda und kristallisiert aus kochendem Wasser oder Benzol in weißen, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 213° unter Aufschäumen; es ist in Alkohol spielend, weniger leicht in Äther und schwer in kaltem Benzol oder Wasser löslich. Löslich in verdünnten Ätzalkalien, in Ammoniak und in rauchender Salzsäure. Identisch mit dem von Weddige und Finger[1]) durch Diazotieren von o-Amidobenzamid erhaltenen Oxy-α-phentriazin. Zeigt die Reaktionen der Diazoamidokörper und entsteht auch durch Einwirkung von Ammoniak auf diazotierten Anthranilsäureester. Dieser Ester (Siedep. 255° unter 728 mm Druck) kann leicht durch direkte Esterifizierung der Anthranilsäure mit absolutem Alkohol und Salzsäuregas gewonnen werden. — IV. *Über die Einwirkung von Natronlauge auf Diazo-as.-m-xylidin;* bearbeitet von Anton v. Goldberger. *B-2-Methylindazol*,



[1]) J. pr. Chem. [2] 35, 262; JB. f. 1887, S. 2007.

bildet sich neben Xylylazomonomethylindazol (s. u.) bei der Einwirkung von Natronlauge auf Diazo-as.-m-xylidin und wird aus dem Reaktionsprodukt mittels Salzsäure ausgezogen. Es bildet weiße Nadeln vom Schmelzp. 114 bis 115° und ist mit dem von Gabriel und Stelzner durch Entamidierung von B-2-Methyl-6-aminoindazol erhaltenen Körper identisch. Das *(1,3-Xylol-4-azo)-Iz-3-B-2-methylindazol*, $C_{16}H_{16}N_4$ (Bildung s. o.), kristallisiert aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle in gelben Körnchen vom Schmelzp. 228 bis 229°, sublimiert in hellgelben, feinen Nadeln, ist in den üblichen organischen Solventien leicht löslich und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv violetter Farbe auf, welche auf Zusatz von Salpeter in Orangerot umschlägt. *B-2-Methyl-Iz-3-amidoindazol*, $C_8H_9N_3$, entsteht neben Xylidin bei der Reduktion des Xylylazomethylindazols mit Zinnchlorür oder mit Schwefelammonium. Es kristallisiert aus Benzol in weißen, glänzenden Blättchen oder in verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 190,5 bis 191,5°, ist in Alkohol spielend, schwieriger in Äther, ziemlich leicht in siedendem Wasser und Benzol, schwer in kaltem Benzol oder Wasser und sehr wenig in kaltem Ligroin löslich und ähnelt in seinem ganzen Verhalten durchaus den oben beschriebenen Homologen. Das entsprechende freie Diazohydroxyd bildet einen hellgelben Niederschlag. Durch Oxydation des Methylamidoindazols mit Wasserstoffsuperoxyd entsteht das *B-3-Methyl-Ph-oxy-β-phentriazin*,

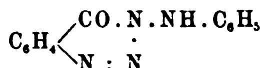


welches weiße Nadeln vom Schmelzp. 228° bildet. *Min.*

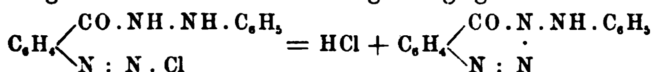
A. König und Arnold Reissert. Synthese von Indazolen und Phentriazinen [1]. — Die Reaktion zwischen Di-o-nitrobenzoylmalonsäureester und Phenylhydrazin führt nicht zu dem erwarteten, in der Seitenkette nitrierten Diphenylpyrazolonderivat, sondern zu einer Spaltung des Malonesterderivates unter Bildung von *o-Nitrobenzoylphenylhydrazin.* Diese Verbindung läßt sich indessen einfacher durch Kondensation von o-Nitrobenzoylchlorid mit Phenylhydrazin in ätherischer Lösung gewinnen. Sie kristallisiert aus Alkohol in orangefarbenen Nadeln vom Schmelzp. 141° und löst sich in heißer Natronlauge und Ammoniak. Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt beim Erwärmen eine violette Färbung ein. Der Körper existiert auch noch in Form weißer Nadeln in einer zweiten, labilen Modifikation, die indessen nahe beim Schmelz-

[1] Ber. 32, 782—793.

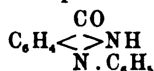
punkt in die stabile, gelbe Modifikation übergeht. Die Umwandlung der stabilen in die labile Form gelingt nur partiell und zwar durch Kristallisieren bei niederer Temperatur. Durch Reduktion mit Zinnchlorür oder alkoholischem Schwefelammonium entstand das *o-Amidobenzoylphenylhydrazin*, das aber entgegen den Angaben von Meyer und Bellmann[1]) in farblosen Nadeln kristallisierte. Die Base liefert bei der Diazotierung zwei Körper, die mit Natronlauge getrennt werden können. Der in Alkali unlösliche, nur in geringer Menge entstehende Körper ist *n-Anilido-β-phentriazon*,



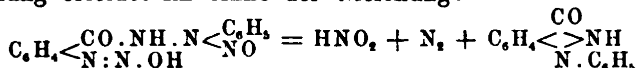
das in gelben Nadeln kristallisiert und bei 135° unter plötzlicher Zersetzung schmilzt. Seine Entstehung erfolgt gemäß der Gleichung:



Der in Alkalilauge lösliche und daraus mit Säuren fällbare, als Hauptprodukt entstehende Körper ist *n-1-Phenylisindazolon*,



das aus Alkohol in schönen, bräunlichen Nadeln kristallisiert, sehr beständig ist und bei 209° schmilzt, ohne zu verpuffen. Für seine Entstehung wird als Zwischenprodukt ein nitrosierter Diazokörper angenommen, der in alkoholischer Flüssigkeit beim Erwärmen eine Zersetzung erleidet im Sinne der Gleichung:



Für das Auftreten eines solchen Zwischenproduktes spricht zunächst der Umstand, daß auf 1 Mol. Amidobenzoylphenylhydrazin stets fast 2 Mol. Nitrit bis zum Nachweis freier salpetriger Säure verbraucht werden. Außerdem konnte tatsächlich ein Zwischenprodukt mit allen charakteristischen Eigenschaften einer Diazoverbindung wohl isoliert, aber wegen seiner großen Zersetzlichkeit nicht genauer charakterisiert werden. Das Phenylisindazolon ist gegen Reduktionsmittel und Phosphorpentachlorid selbst bei einer Temperatur von 150° sehr beständig. Das *Natriumsalz des Phenylisindazolons* scheidet sich aus wenig Wasser in kleinen, gelblichen Kristallen mit 5 Mol. Wasser aus. *Benzoylphenylisindazolon* bildet

[1]) J. pr. Chem. [2] 33, 20; JB. f. 1886, S. 1432.

sich beim Schütteln einer Lösung von Phenylisindazolon in Natronlauge mit Benzoylchlorid und kristallisiert in Nadeln vom Schmelzp. 89°. Das *Methylphenylisindazolon* entsteht beim Erhitzen von Phenylisindazolon mit methylalkoholischer Kalilauge und Jodmethyl im geschlossenen Rohr auf 100° und kristallisiert aus verdünntem Alkohol in langen, sehr dünnen Nadeln vom Schmelzp. 54 bis 55°. Als Beweis für die Konstitution des Phenylisindazolons wird betrachtet, daß es sich in alkalischer Lösung mit Permanganatlösung zu *Nitrosodiphenylamin-o-carbonsäure*, $C_6H_4(COOH).N(NO).C_6H_5$, oxydieren läßt. Diese Säure scheidet sich aus Benzol in gelben Kristallen mit 1 Mol. Kristallbenzol ab, schmilzt bei 120 bis 125° unter Zersetzung und zeigt die Liebermannsche Reaktion. Das *Silbersalz* wurde als käsiger, hellgelber Niederschlag erhalten. Durch Behandlung der Säure in Eisessiglösung mit Zinkstaub geht sie unter Abspaltung der Nitrogruppe in *Diphenylamin-o-carbonsäure* über, welche aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 182° kristallisiert und deren Baryumsalz beim Erhitzen mit Kalk Diphenylamin liefert. Im Anschluß an die erwähnten Versuche wurde auch das von Pictet und Gonset[1]) dargestellte o-Amidobenzanilid diazotiert, aber ohne das erwartete Phenylanthranil isolieren zu können. Es wurde nur die bereits von Pictet und Gonset konstatierte Bildung eines Phentriazinderivates beobachtet. Schließlich wurde auch noch das *o-Amidophenylacetanilid* in den Kreis der Untersuchung gezogen. Die Diazotierung der Base hatte indessen kein befriedigendes Resultat. Zur Darstellung der Base wurde zunächst o-Nitrophenylessigsäurechlorid mit Anilin kondensiert zu *o-Nitrophenylacetanilid*, das aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 158 bis 159° kristallisiert. Durch Reduktion des Nitroderivates mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht aber zum größten Teil Oxindol und nur in sehr kleiner Menge die Base, welche farblose Kristalle vom Schmelzp. 132° bildet. *Kb.*

Arnold Reissert. Berichtigung[2]). — Verfasser teilt mit, daß die im vorstehenden Referate als *Diphenylamin-o-carbonsäure* bezeichnete Säure bereits früher von Gräbe und Lagodzinski[3]) dargestellt und als *Phenylanthranilsäure* beschrieben wurde. *Kb.*

---

[1]) JB. f. 1897, S. 2567. — [2]) Ber. 32, 1161. — [3]) Ber. 25, 1734; JB. f. 1892, S. 1595.

Imidazol- oder Glyoxalingruppe. Benzimidazolgruppe.

H. Lloyd Snape und Arthur Brooke. Ein Isomeres des Amarins [1]. — Die Verfasser isolierten aus den Destillationsprodukten und den bei der Einwirkung von Cyanammonium auf Benzaldehyd erhaltenen alkoholischen Mutterlaugen eine neue, mit dem Amarin isomere *Base*, $C_{21}H_{18}N_2$, welche aus Alkohol in farblosen, bei 198° schmelzenden, in Benzol und Chloroform löslichen Nadeln kristallisiert. Das *salzsaure Salz*, $C_{21}H_{18}N_2 . HCl . H_2O$, bildet eine in Alkohol und Chloroform äußerst leicht, in Äther und Benzol sehr schwer, in Schwefelkohlenstoff nicht lösliche, bei 135 bis 140° schmelzende, amorphe Substanz. Das *Platindoppelsalz*, $(C_{21}H_{18}N_2)_2 . H_2PtCl_6$, stellt in heißem Wasser sehr wenig, in siedendem Alkohol leichter lösliche, orangefarbene, bei 230 bis 240° unter Zersetzung schmelzende Kristalle dar. Das *Nitrat*, $C_{21}H_{18}N_2 . HNO_3 . H_2O$, erscheint in weißen, gegen 165° schmelzenden Kristallen. Das *Chromat* kristallisiert aus Eisessig in gut ausgebildeten gelben Kristallen. Die *Silberverbindung*, $C_{21}H_{17}N_2Ag$, wird beim Behandeln einer alkoholischen Lösung der Base mit einer Lösung von frisch bereitetem Silberoxyd in verdünntem alkoholischem Ammoniak erhalten und bildet ein graues, aus äußerst kleinen, durchsichtigen, unter Zersetzung bei 210° schmelzenden Kristallen bestehendes, in siedendem, absolutem Alkohol etwas, in Äther, Benzol und Petroläther nicht lösliches Pulver. Beim Schmelzen geht es in *Lophin*, $C_{21}H_{16}N_2$, über, welches aus Alkohol in feinen, bei 267° schmelzenden Nadeln kristallisiert. Beim Erhitzen der *Base* $C_{21}H_{18}N_2$ unter vermindertem Druck zersetzt sie sich unterhalb 360° und aus den Zersetzungsprodukten wurde *Lophin* und daneben noch ein in farblosen, dünnen, bei 120° schmelzenden Tafeln kristallisierender Körper isoliert. *Wt.*

Francis R. Japp und James Moir. Die Konstitution des Amarins, seiner vermeintlichen Dialkyl- und Diacylderivate und des Isoamarins [2]. — Die Verfasser fanden, daß das bei 139 bis 140° schmelzende *Dibenzylamarin* von Claus und Elbs das *Benzoyl-s-dibenzyl-i-diphenyläthylendiamin*, $C_{21}H_{18}(C_7H_7)_2N_2O = [C_6H_5-CH-N(C_7H_7)-CO-C_6H_5][C_6H_5-CH-NH-C_7H_7]$, ist, da es neben einer bei 268° schmelzenden Dibenzoylverbindung beim Behandeln von Großmanns s-Dibenzyl-i-diphenyläthylendiamin mit Benzoylchlorid erhalten wird. Die bei 268° schmelzende Di-

[1] Chem. Soc. J. 75, 208—211. — [2] Chem. News 80, 278—279.

benzoylverbindung entsteht auch bei der Einführung einer Benzoylgruppe in das Dibenzylamarin. Das bei 146° schmelzende *Dimethylamarin* von Claus und Elbs ist in Wirklichkeit das korrespondierende *Benzoyl-s-dimethyl-i-diphenyläthylendiamin* und das bei 110 bis 115° schmelzende *Diäthylamarin* von Borodine die entsprechende Diäthylverbindung. Das Benzoyl-s-dibenzyl-i-diphenyläthylendiaminchlorhydrat geht beim Erhitzen auf 220° nach der Gleichung $[C_6H_5-CH-N(C_7H_7)-CO-C_6H_5][C_6H_5-CH-N(C_7H_7)H_2Cl] = H_2O + [C_6H_5-CH-N(C_7H_7)-][C_6H_5-CH-N(C_7H_7)Cl=]\equiv C-C_6H_5$ unter Wasserverlust in *Dibenzylamaroniumchlorid* über, durch welche Reaktion die Konstitution der Dialkylamaroniumsalze klar bewiesen wird. Das Dibenzylamaroniumchlorid liefert ein bei 173° schmelzendes *Dichromat* von der Formel $(C_{35}H_{31}N_2Cl)_2 . H_2Cr_2O_7$, welches beim Kochen mit Eisessig und etwas Salzsäure *Dibenzyllophoniumchlorid* gibt, das hiernach nach der Formel $[C_6H_5-C-N(C_7H_7)-][C_6H_5-C-N(C_7H_7)Cl=]=C-C_6H_5$ und nicht, wie Japp und Davidson angenommen, nach der Formel $[C_6H_5-C-N(C_7H_7)_2Cl-][C_6H_5-C-N=]=C-C_6H_5$ konstituiert sein muß. Nach Ansicht der Verfasser ist das *Amarin* als 2-Phenyl-4,5-cis-diphenyl-4,5-dihydroimidazol, $[C_6H_5-CH-NH-][-C_6H_5-CH-N=]\equiv C-C_6H_5$ aufzufassen und ist eine von dem von Großmann durch Reduktion von Amarin gewonnenen und bei 120 bis 121° schmelzenden i-Diphenyläthylendiamin sich ableitende Mesoform. Das *Isoamarin* von Snape und Brooke ist die entsprechende racemische Form, das *2-Phenyl-4,5-trans-diphenyl-4,5-dihydroimidazol*. Bei der Reduktion desselben in heißer alkoholischer Lösung mit Natrium entsteht ein Benzylidenderivat, welches bei der Hydrolyse mit Säuren Benzaldehyd und bei 90 bis 92° schmelzendes r-Diphenyläthylendiamin gibt. Hiernach steht das Isoamarin in derselben Beziehung zu der Feistschen Base wie das Amarin zu der Großmannschen Base. Die Feistsche Base gibt beim Erhitzen mit Benzoësäure auf 170 bis 180° Isoamarin, welches sich ebenfalls noch beim Schmelzen von Amarin mit Natrium und beim Erhitzen von Amarinchlorhydrat über seinen Schmelzpunkt bildet. Schließlich wiesen die Verfasser noch nach, daß das vermeintliche *Dibenzoylamarin* von Claus und Scherbel mit dem *s-Dibenzoyl-i-diphenyläthylendiamin* von Großmann identisch ist, und daß das vermeintliche *Diacetylamarin* von Bahrmann in Wirklichkeit das *Acetylbenzoyl-i-diphenyläthylendiamin* ist. *Wt.*

Francis R. Japp und James Moir. Reaktionen des sogenannten Dibenzylamarins[1]). — Die von Claus und Elbs[2]) durch Einwirkung von Ätzkali auf Dibenzylamaroniumchlorid gewonnene und von ihnen als *Dibenzylamarin* beschriebene, bei 139 bis 140° schmelzende Verbindung ist, wie die Verfasser[3]) kürzlich zeigten, in Wirklichkeit das *Benzoyl-s-dibenzyl-i-diphenyläthylendiamin*, $[C_6H_5-CH-N(C_7H_7)-CO-C_6H_5][C_6H_5-CH-NH-C_7H_7]$, dessen Untersuchung folgende Resultate ergab: Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf dasselbe erhält man als Hauptprodukt eine *Nitrosoverbindung* von der Formel $C_{21}H_{17}(C_7H_7)_2N_2(NO)O$, welche einmal in kurzen, bei 166° schmelzenden Nadeln und ferner auch in länglichen, bei 168° schmelzenden Tafeln kristallisiert. Daneben entsteht noch *Dibenzylamaroniumnitrat*, $C_{21}H_{17}(C_7H_7)_2N_2-NO_3$, welches auch aus Dibenzylamaroniumchlorid und Silbernitrat erhalten wird, und etwas Lophin. Das *Dibenzylamaroniumnitrat*, $C_{21}H_{16}(C_7H_7)_2N_2 . HNO_3$, wird beim Erhitzen auf 185° in ein Gemisch von Dibenzylamaroniumnitrat und der oben erwähnten Nitrosoverbindung übergeführt. Das aus dem quaternären Chloride und Silbernitrat dargestellte *Dibenzylamaroniumnitrit* ist ein nicht kristallisierendes Gummi und vollständig verschieden von der isomeren Nitrosoverbindung. Beim Kochen von Dibenzylamarin mit Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,7 erhält man außer Dibenzyl, Benzyljodid, Benzoësäure, Benzylamin und Ammoniak als Hauptprodukt *Benzoylbenzyl-i-diphenyläthylendiamin*, $(C_6H_5-CH-NH-CO-C_6H_5)(C_6H_5-CH-NH-C_7H_7)$, welches in kleinen, bei 218° schmelzenden Nadeln kristallisiert, basische Eigenschaften besitzt und eine bei 246° schmelzende Nitrosoverbindung gibt, und daneben noch *Benzyl-i-diphenyläthylendiamin*, $(C_6H_5-CH-NH_2)(C_6H_5-CH-NH-C_7H_4)$, welches feine, bei 90° schmelzende Nadeln bildet und durch Benzoylchlorid in die eben erwähnte, bei 218° schmelzende Verbindung übergeführt wird. Bei der Einwirkung von Natrium auf das Dibenzylamarin in siedender alkoholischer Lösung wurde das *s-Dibenzyl-i-diphenyläthylendiamin* von Großmann[4]) in fast quantitativer Ausbeute erhalten. Ätzkali wirkt auf Dibenzylamarin in alkoholischer Lösung bei 150° nicht ein, schmilzt man Dibenzylamarin aber mit Ätzkali, so erhält man das eben erwähnte s-Dibenzyl-i-diphenyläthylendiamin, Benzyllophin und eine kri-

[1]) Chem. News 80, 301. — [2]) Ber. 13, 1420; JB. f. 1880, S. 711 f. — [3]) Vergl. das vorangehende Referat. — [4]) Ber. 22, 2301; JB. f. 1889, S. 960 ff.

stallinische, nicht basische, bei 128° schmelzende *Verbindung* von der Formel $C_{28}H_{24}N_2O$. Durch Kochen mit Chromsäure in Eisessiglösung wird das Dibenzylamarin, wie schon Claus gefunden, nicht verändert. Setzt man dem Gemisch aber etwas konzentrierte Salzsäure hinzu, so erfolgt Oxydation und es bildet sich das bei 218° schmelzende Benzoylbenzyl-i-diphenyläthylendiamin, $C_{28}H_{26}N_2O$. Beim Erhitzen gibt das Dibenzylamarin hauptsächlich Lophin und Benzyllophin. *Wt.*

H. Lloyd Snape. Bemerkung über Isoamarin[1]). — Im Hinblick auf die von Japp und Moir[2]) ausgesprochene Ansicht, daß das von Snape und Brooke[3]) beschriebene *Isomere des Amarins* eine racemische Form des Amarins sei, teilte Verfasser mit, daß es ihm gelungen sei, mit Hilfe von Weinsäure dieses *Isomere* in zwei Verbindungen von gleicher und entgegengesetzter optischer Aktivität zu spalten. *Wt.*

G. Scarlata. Beiträge zur Kenntnis des Amarins[4]). — Bei der Oxydation des *Amarins* mit Bromwasser erhielt Verfasser Benzaldehyd und Benzil. Die Zersetzung verläuft nach der Gleichung: $C_{21}H_{18}N_2 + 2\,Br + 3\,H_2O = C_{14}H_{10}O_2 + C_7H_6O + 2\,NH_4Br$. *Min.*

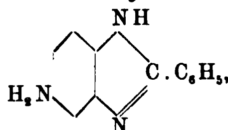
R. Walther und Th. von Pulawski. Zur Kenntnis einiger Benzimidazole[5]). — Die Verfasser studierten die Bildung der Benzimidazole aus den o-Diaminen und den freien Säuren. Das *μ-Phenylbenzimidazol* (*Phenylenbenzamidin* von Hübner)[6]), $C_6H_4{<}^{NH}_{N}{\geqslant}C.C_6H_5$, bildet sich durch Erhitzen des Dibenzoyl-o-phenylendiamins mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 200° oder durch Erhitzen von o-Phenylendiamin mit Benzoësäure auf 180°. Glänzende, weiße Tafeln (aus verdünntem Alkohol), Schmelzp. 280°. *Diphenacetyl-o-phenylendiamin*, $C_6H_4(NH.CO.CH_2.C_6H_5)_2$, aus o-Phenylendiaminchlorhydrat und Phenylacetylchlorid in der Wärme dargestellt, kristallisiert aus reinem Benzol in weißen Nadeln vom Schmelzp. 168°; leicht löslich in heißem Benzol, Alkohol, Eisessig, unlöslich in Alkalien, Säuren, Wasser und Äther. Spaltet sich beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure in Phenylessigsäure und *μ-Benzylbenzimidazol*, $C_{14}H_{12}N_2$, welches sich einfacher durch Erhitzen von o-Phenylendiamin mit freier Phenylessigsäure auf 180° erhalten läßt und aus Benzol in weißen

[1]) Chem. News 80, 301. — [2]) Chem. Soc. Proc. 15, 211; vergl. die vorangehenden Referate. — [3]) Chem. Soc. J. 75, 208; vergl. die vorangehenden Referate. — [4]) Monit. scientif. [4] 13, II, 634. — [5]) J. pr. Chem. [2] 59, 249—265. — [6]) Ann. Chem. 208, 302; JB. f. 1881, S. 431 ff.

Nadeln vom Schmelzp. 187° kristallisiert. Das Chlorhydrat des Benzylbenzimidazols, $C_{14}H_{13}N_2Cl$, bildet kristallwasserhaltige Tafeln; das Sulfat kristallisiert in glänzenden Nadeln ebenfalls mit Kristallwasser; das Platindoppelsalz, $(C_{14}H_{12}N_2)_2H_2PtCl_6$, kristallisiert aus heißem Wasser in gelben, kleinen Prismen; das Pikrat, $C_{14}H_{12}N_2 . C_6H_3O_7N_3$, bildet gelbe Blättchen (aus Eisessig) vom Schmelzp. 214°. Die Base liefert beim Erwärmen mit Jod in alkoholischer Lösung ein *Trijodid*, $C_{14}H_{13}N_2J_3$, welches aus Eisessig in tief dunkelrot gefärbten Prismen kristallisiert und beim Kochen mit Wasser Jod abspaltet. *Phenylendibenzimidazol*, $C_6H_4<{}^{N}_{NH}>C . C_6H_4 . C<{}^{NH}_{N}>C_6H_4$, bildet sich beim Erhitzen von o-Phenylendiamin mit Phtalsäureanhydrid auf 180°, stellt einen weißen, amorphen, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslichen Körper dar und schmilzt noch nicht bei 310°. Die Salze dissoziieren schon in verdünnter saurer Lösung. Das Platindoppelsalz, $C_{20}H_{16}N_4PtCl_6$, ist ein gelber, mikrokristallinischer Körper; das Pikrat, $C_{20}H_{19}N_4 + 2\,C_6H_3O_7N_3$, bildet gelbe Nadeln vom Schmelzp. 250°. *Äthylendibenzimidazol*, $C_6H_4<{}^{N}_{NH}>C . CH_2 . CH_2 . C<{}^{NH}_{N}>C_6H_4$, aus o-Phenylendiamin und Bernsteinsäureanhydrid bei 180° erhalten, ist ein weißer, amorpher Körper, schmilzt über 310° und löst sich nicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Das Chlorhydrat, $C_{16}H_{14}N_4 . 2\,HCl$, kristallisiert aus heißem Wasser in glänzenden Blättchen; das Platindoppelsalz, $C_{16}H_{14}N_4 . H_2PtCl_6$, ist ein gelber, mikrokristallinischer Körper; das gelbe und mikrokristallinische Pikrat, $C_{16}H_{14}N_4 . 2\,C_6H_3O_7N_3$, zersetzt sich über 270°. Die Darstellung der Nitrophenylbenzimidazole aus den o-Diaminen und den Nitrobenzoësäuren gelang nicht, da durch die oxydierende Wirkung der Nitrogruppe bei 150 bis 180° eine fast gänzliche Verkohlung des Reaktionsgemisches eintritt. Die folgenden Nitrophenylbenzimidazole werden aus den entsprechenden Nitrobenzoylphenylendiaminen durch Spaltung mit konzentrierter Salzsäure im Rohr erhalten. *Di-m-nitrobenzoylphenylendiamin*, $C_6H_4(NH . CO . C_6H_4 . NO_2)_2$, aus m-Nitrobenzoylchlorid und o-Phenylendiaminchlorhydrat, kristallisiert aus Eisessig in weißen Nadeln vom Schmelzp. 240°. *μ-m-Nitrophenylbenzimidazol*, $C_{13}H_9O_2N_3$, kristallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln und schmilzt bei 204°; das Pikrat, $C_{19}H_{12}O_9N_6$, bildet gelbe Nadeln vom Schmelzp. 254°. *Di-o-Nitrobenzoylphenylendiamin*, $C_{20}H_{14}O_6N_4$, kristallisiert aus Eisessig in gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 265°; löslich in der Wärme in Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther,

Säuren und Alkalien. *μ-o-Nitrophenylbenzimidazol*, $C_{13}H_9O_2N_3$, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in glänzenden, bräunlichen Blättchen vom Schmelzp. 263°; leicht löslich in Eisessig und Alhohol, schwer in heißem Benzol, unlöslich in Wasser und Äther; das Pikrat (gelbe Nadeln) schmilzt gegen 200°. *Mono-p-nitrobenzoylphenylendiamin*, $NH_2 . C_6H_4 . NH . CO . C_6H_4 . NO_2$, aus 1 Mol. o-Phenylendiaminchlorhydrat und p-Nitrobenzoylchlorid in wässeriger Lösung bei Wasserbadtemperatur dargestellt, kristallisiert aus heißem Wasser in gelben Nadeln vom Schmelzp. 200°. *Di-p-nitrobenzoylphenylendiamin*, $C_{20}H_{14}O_6N_4$, entsteht bei Anwendung von 2 Mol. p-Nitrobenzoylchlorid und kristallisiert aus Eisessig in schönen, gelblichen Prismen. *μ-p-Nitrophenylbenzimidazol*, $C_{13}H_9O_2N_3$, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in gelbbraun gefärbten Prismen und schmilzt bei 310° noch nicht; das Pikrat, $C_{19}H_{12}O_9N_6$, bildet gelbe Nadeln und zersetzt sich gegen 250°. *Mn.*

O. Kym. Zur Kenntnis einiger amidierter α-Phenylbenzimidazolderivate[1]). — In Fortsetzung seiner Untersuchungen[2]) über amidierte Phenylbenzoxazole beschreibt Verfasser noch folgende analoge Benzimidazolderivate. Das von Muttelet[3]) erhaltene *Benzoyldinitranilin*, $C_{13}H_9O_5N_3$, wird leicht erhalten durch Erhitzen von Dinitranilin (1:2:4) mit Benzoylchlorid auf 160 bis 180°; es ist in allen üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und kristallisiert aus Eisessig oder Xylol in weißen Nadeln vom Schmelzp. 201 bis 202°. *α-Phenyl-m-Amidobenzimidazol*,

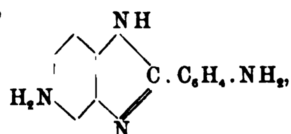


entsteht durch Reduktion von Benzoyldinitranilin mit Zinnchlorür und Salzsäure und kristallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen, etwas rotstichigen Nädelchen vom Schmelzp. 296 bis 297° (Muttelet 286°). Beim Übergießen der Base mit Essigsäureanhydrid bildet sich das *α-Phenyl-m-acetylamidobenzimidazol*, $C_{15}H_{13}ON_3$, welches aus verdünntem Alkohol in blaßrötlichen, feinen Nadeln vom Schmelzp. 245 bis 246° kristallisiert; das weiße Chlorhydrat löst sich in kaltem Wasser farblos. *p-Nitrobenzoyldinitranilin*, $C_6H_3(NO_2)_2 . NH . CO . C_6H_4 . NO_2$, scheidet sich aus der heißen Lösung in Eisessig oder Aceton auf Zusatz von Wasser in Form blaßgelber Nädelchen vom Schmelzp. 195 bis 196° ab und geht durch Re-

---

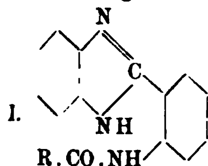
[1]) Ber. 32, 2178—2180. — [2]) Daselbst, S. 1427. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 19, 519; JB. f. 1898, S. 2291.

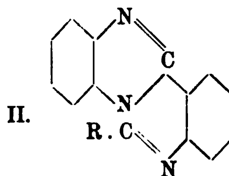
duktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in das *p-Amido-α-phenyl-m-amidobenzimidazol*,

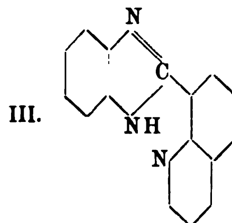


über. Diese Diamidbase kristallisiert aus verdünntem Alkohol in langen, glänzenden, bräunlichen Nadeln, schmilzt bei 235 bis 236° und gibt ein weißes, in den üblichen Lösungsmitteln fast unlösliches, über 305° schmelzendes Acetylderivat. *Min.*

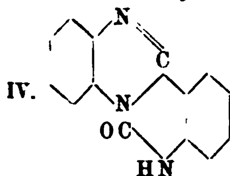
St. von Niementowski. Über neue Arten der Anhydroverbindungen. (VI. Mitteilung zur Kenntnis der Anhydroverbindungen)[1]. — In Fortsetzung seiner Studien über die (β)-o-Aminobenzimidazole hat Verfasser einige neue Arten von Derivaten dieser Körper aufgefunden. Aus den Acylderivaten der o-Aminobenzimidazole (Formel I) entstehen durch Wasseraustritt Körper von der allgemeinen Formel II, welche als eine neue Art von Dianhydroverbindungen aufgefaßt werden. Durch Behandlung des (β)-o-Aminobenzimidazols nach der Skraupschen Methode wurde ferner eine Verbindung (Formel III) vom Charakter der Chinolinbasen dargestellt.

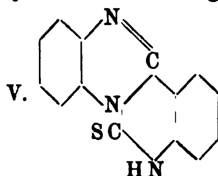


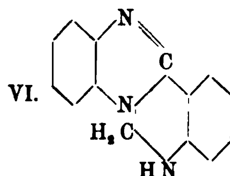




Durch Einwirkung von Carbamid, Phosgen, Chlorameisensäureester oder Schwefelkohlenstoff auf (β)-o-Aminophenylbenzimidazol entstehen sauerstoff- oder schwefelhaltige Körper von der Formel IV bezw. V, welche als Derivate der in freiem Zustande noch unbekannten Dihydrodianhydrobase VI aufgefaßt werden können.

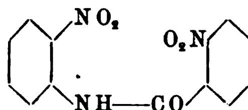






[1]) Ber. 32, 1456—1493; vergl. die V. Mitteilung; Ber. 31, 314; JB. f. 1898, S. 2287 ff.

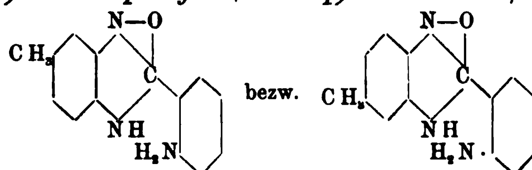
Die Versuche wurden zum Teil in Gemeinschaft mit St. Kozakowski ausgeführt. I. *o-Nitrobenz-o-nitranilide und ihre Reduktionsprodukte. o-Nitrobenz-o-nitranilid,*



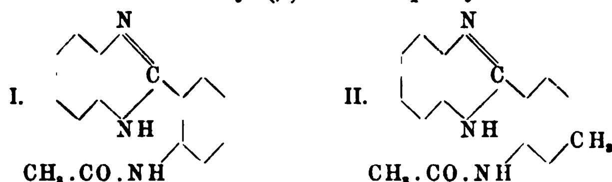
aus o-Nitrobenzoylchlorid und o-Nitranilin, kristallisiert aus Alkohol oder aus Eisessig in blaßgelben, fast farblosen Nadeln vom Schmelzp. 167 bis 168°; es ist sehr lichtempfindlich, in den meisten organischen Solventien sehr schwer löslich und ziemlich beständig gegen Säuren; in Alkalilaugen ist es schon in der Kälte löslich. *o-Aminobenz-o-aminoanilid*, $C_6H_4(NH_2).NH.CO.C_6H_4.NH_2$, bildet sich neben seinem Kondensationsprodukt, dem (β)-o-Aminophenylbenzimidazol, bei der Reduktion des o-Nitrobenz-o-nitranilids mit Zinn und Salzsäure, Zinnchlorür und Salzsäure, Zinkstaub und Salzsäure in alkoholischer Lösung. Zum reinen o-Aminobenz-o-aminoanilid gelangt man am besten durch fraktionierte Kristallisation der rohen Basen aus Äther. Weiße, lange Nadeln vom Schmelzp. 129 bis 130°; sehr leicht löslich in organischen Solventien, nur in Äther und Ligroin etwas schwerer löslich; schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkalien, löslich in Säuren. Geht durch trockene Destillation nach der Gleichung: $C_{13}H_{13}ON_3 = H_2O + C_{13}H_{11}N_3$ in das (β)-*o-Aminophenylbenzimidazol* über. Das Chlorhydrat, $C_{13}H_{13}ON_3.2HCl + 2H_2O$, bildet dicke Kriställchen; das Salz schmilzt bei 201°, verliert Wasser und geht in das bei etwa 260° schmelzende Chlorhydrat des (β)-o-Aminophenylbenzimidazols über. Das Platinsalz, $C_{13}H_{13}ON_3.H_2PtCl_6$, bildet gelbe, prismatische Kriställchen und schmilzt bei 330° noch nicht. Das früher beschriebene (β)-o-Aminophenylbenzimidazol gibt ein weißes, in Alkohol unlösliches Silbersalz, $C_{13}H_{10}N_3Ag$.

o-Nitrobenz-m-nitro-p-toluid, $C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)(\overset{3}{N}O_2).\overset{4}{N}H.CO.C_6H_4.NO_2$, aus m-Nitro-p-toluidin und o-Nitrobenzoylchlorid dargestellt, kristallisiert in hellgelben Stäbchen vom Schmelzp. 198°; sehr schwer löslich in Weingeist, leichter in Aceton, Toluol und Eisessig, löslich in Alkalilauge, stark lichtempfindlich. Bei der Reduktion des o-Nitrobenz-m-amino-p-toluids mit Zinn und Salzsäure entstehen gleichzeitig drei Körper: 1. das bei 189° schmelzende, vom Verfasser schon früher beschriebene (β)-o-Aminophenyl-m (bezw. -p)-tolimidazol; 2. das *o-Aminobenz-m-amino-p-toluid*, $C_6H_3(CH_3)(NH_2).NH.CO.C_6H_4.NH_2$, welches aus Alkohol in farblosen oder

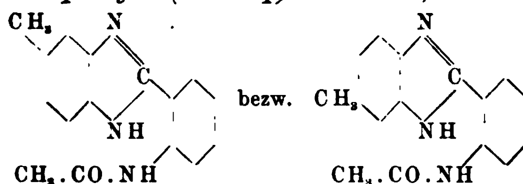
schwach lila gefärbten Blättchen vom Schmelzp. 137° kristallisiert, in Chloroform und Aceton sehr leicht, in Äther, Ligroin und Wasser sehr schwer löslich ist und sich beim Erhitzen zu (β)-o-Aminophenyl-m- (bezw. -p)-tolimidazol vom Schmelzp. 189° kondensiert; 3. *(β)-o-Aminophenyl-m (bezw. -p)-oxtolimidazol*,



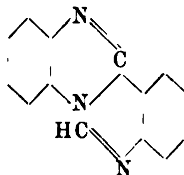
farblose, kompakte Kriställchen vom Schmelzp. 240° (aus Alkohol), leicht löslich in Chloroform, Aceton und Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol, unlöslich in Alkalien, löslich in Säuren. — II. *Acyl-(β)-o-aminophenylbenzimidazole. (β)-o-Acetaminophenylbenzimidazol*, $C_{15}H_{13}ON_3$ (Formel I), bildet sich als Hauptprodukt beim Kochen von (β)-o-Aminophenylbenzimidazol mit Essigsäureanhydrid neben der Äthenyldianhydrobase; es kristallisiert aus Alkohol in Nadeln, schmilzt bei 213 bis 214° unter Umwandlung in das Äthenyl-(β)-o-aminophenylbenzimidazol und ist in organischen Solventien leicht löslich. *(β)-o-Acetamino-p-tolylbenzimidazol*, $C_{16}H_{15}ON_3$ (Formel II), entsteht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das (β)-o-Amino-p-tolylbenzimidazol neben der Äthenyldianhydroverbindung und wird von dieser auf Grund seiner geringeren Löslichkeit in Alkohol getrennt. Es kristallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzp. 255°, ist in allen gebräuchlichen organischen Solventien sehr schwer löslich, leicht löslich in heißem Eisessig und geht bei der trockenen Destillation in das bei 188° schmelzende Äthenyl-(β)-o-amino-p-tolylbenzimidazol über.



(β)-o-Acetaminophenyl-m (bezw. -p)-tolimidazol,

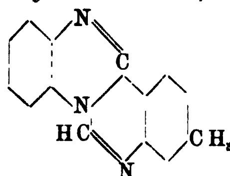


entsteht durch Erhitzen von (β)-o-Aminophenyl-m-(bezw. -p)-tolimidazol mit Essigsäureanhydrid oder besser durch Erhitzen von o-Aminobenz-m-amino-p-toluid mit Essigsäureanhydrid und trockene Destillation des Reaktionsprodukts. Es scheidet sich aus Toluol in Form von trauben- und nierenartigen Gebilden von kristallinischer Struktur und strohgelber Farbe ab; es schmilzt bei 193°, ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroin, Äther und Wasser. *(β)-o-Pyrotraubenaminophenyl-m-(bezw. -p)-tolimidazol*, $C_{17}H_{15}O_2N_3 + 2H_2O$, entsteht beim Erwärmen von Brenztraubensäure mit (β)-o-Aminophenyl-m-(bezw. -p)-tolimidazol und kristallisiert aus siedendem Eisessig in sehr feinen, gelben Nädelchen vom Schmelzp. 254°; es ist in allen gebräuchlichen organischen Solventien, mit Ausnahme von Eisessig, sehr schwer löslich oder unlöslich, löslich in Ammoniak und in heißen Mineralsäuren. Durch Erhitzen mit Phenylhydrazin tritt Spaltung in das Hydrazon der Pyrotraubensäure und (β)-o-Aminophenyltolimidazol ein. *(β)-o-Benzaminophenylbenzimidazol*, $C_{20}H_{15}ON_3$, aus (β)-o-Aminophenylbenzimidazol, Benzoylchlorid und Natronlauge dargestellt, kristallisiert aus Alkohol in langen, weißen Nadeln vom Schmelzp. 251°, ist leicht löslich in Aceton, etwas weniger in Alkohol, schwerer löslich in Benzol und Toluol, sehr schwer löslich in Äther und Wasser. Durch trockene Destillation geht es in das Benzenyl-(β)-o-aminophenylbenzimidazol über. *(β)-Benzamino-p-tolylbenzimidazol*, $C_{21}H_{17}ON_3$, entsteht aus Amino-p-tolylbenzimidazol, Benzoylchlorid und Natronlauge, kristallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 268°; sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, leicht löslich in Eisessig, unlöslich in Ammoniak, schwer löslich in konzentrierter Salzsäure. *(β)-o-Phenylacetaminophenylbenzimidazol*, $C_{21}H_{17}ON_3$, bildet sich in geringer Ausbeute bei der Spaltung des Benzylcarb-(β)-o-aminophenylbenzimidazols (s. u.) mit Benzoylchlorid und Natronlauge; es kristallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzp. 240°, ist leicht löslich in organischen Solventien, unlöslich in Wasser und in Ammoniak, löslich in konzentrierter Salzsäure. III. *Dianhydroverbindungen. Methenyl-(β)-o-aminophenylbenzimidazol*,



ist das Anfangsglied einer homologen Reihe von Verbindungen von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-19}N_3$. Zur Darstellung werden die beim Kochen gleicher Teile (β)-o-Aminophenylbenzimidazol und wasserfreier Ameisensäure oder Formamid entstehenden Produkte in Wasser gegossen oder der trockenen Destillation unterworfen. Die Base kristallisiert aus Alkohol in Nadeln oder Blättchen vom Schmelzp. 227°, ist sehr schwer löslich in Äther, etwas leichter in siedendem Benzin, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Toluol, sehr leicht in Aceton und Chloroform, sehr schwer in siedendem Wasser, unlöslich in Ammoniak und kalten Alkalilaugen, löslich in Säuren. Die Base zersetzt sich beim Kochen mit Säuren oder verdünnter Alkalilauge, oder mit Wasser unter Bildung von (β)-o-Aminophenylbenzimidazol; bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig liefert sie das Carbonyl-(β)-o-aminophenylbenzimidazol vom Schmelzp. 334° (s. u.), welches auch bei der Oxydation der Base mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung neben einer noch nicht untersuchten roten Substanz vom Schmelzp. 300° entsteht. *Äthenyl-(β)-o-aminophenylbenzimidazol*, $C_{15}H_{11}N_3$, entsteht durch Kochen von (β)-o-Aminophenylbenzimidazol und Essigsäureanhydrid und trockene Destillation des Rohproduktes; es kristallisiert aus Alkohol in Prismen vom Schmelzp. 177 bis 178°, ist in den meisten heißen, organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Äther und Ligroin schwer löslich, in Wasser und in Alkalien unlöslich, in Säuren löslich. Das Chlorhydrat, $C_{15}H_{11}N_3 . 2\,HCl$, bildet feine Nadeln vom Schmelzp. 252° und gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit das Azimid des (β)-o-Aminophenylbenzimidazols. Durch Reduktion der Äthenyldianhydrobase mit Natrium und Amylalkohol bildet sich das (β)-o-Aminophenylbenzimidazol vom Schmelzp. 211°. *Propenyl-(β)-o-aminophenylbenzimidazol*, $C_{16}H_{13}N_3$, aus Aminophenylbenzimidazol und Propionamid, bildet harte Kristalle (aus Alkohol) vom Schmelzp. 147°, kristallisiert aus Äther oder Benzol in Nadeln, ist in den heißen, organischen Solventien leicht löslich, in Wasser sehr schwer löslich, in Alkalilaugen unlöslich. Das Chlorhydrat, $C_{16}H_{13}N_3 . 2\,HCl + {}^1/_2\,H_2O$, bildet weiße Nadeln; das Chloroplatinat, $(C_{16}H_{13}N_3)_2H_2PtCl_6 + H_2O$, bildet einen kleinkristallinischen, gelben Niederschlag; aus der Mutterlauge dieses Salzes scheidet sich ein intensiv gefärbtes Salz von der Formel $C_{16}H_{13}N_3 . H_2PtCl_6 + 1^1/_2\,H_2O$ ab. *Benzenyl-(β)-o-aminophenylbenzimidazol*, $C_{20}H_{13}N_3$, entsteht durch trockene Destillation des Benzamidophenylbenzimidazols, kristallisiert aus Alkohol in langen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 239°, ist in Chloroform leicht löslich, schwerer löslich in Benzol und Äthylalkohol, löslich

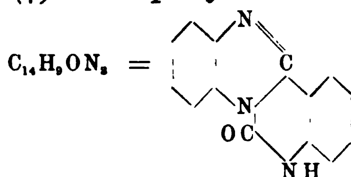
in Säuren, unlöslich in Alkalien; das Chlorhydrat, $C_{20}H_{13}N_3.HCl$ (kleine Täfelchen), schmilzt bei 235° unter Aufschäumen. *Benzylcarb-(β)-o-aminophenylbenzimidazol*, $C_{21}H_{15}N_3$, wird aus o-Aminophenylbenzimidazol und Phenylessigsäure erhalten, kristallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 196°, ist in Chloroform sehr leicht löslich, in heißem Alkohol und Benzol leicht löslich, unlöslich in Wasser und in Alkalien, löslich in Säuren; gibt bei der Oxydation mit Chromsäure Carbonylaminophenylbenzimidazol. *Methenyl-(β)-o-amino-p-tolylbenzimidazol*,



entsteht, wenn das durch Kochen von o-Amino-p-tolylbenzimidazol mit wasserfreier Ameisensäure dargestellte Rohprodukt trocken destilliert oder in Wasser eingegossen wird. In diesem letzteren Fall bilden sich zwei Nebenprodukte, die nicht näher untersucht wurden. Die Methenylbase kristallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 215°; sie ist sehr leicht löslich in kaltem Aceton und Chloroform, leicht löslich in heißem Benzol und Alkohol, fast unlöslich in Äther und Wasser, löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien. Das Chloroplatinat, $C_{15}H_{11}N_3.H_2PtCl_6 + 3H_2O$, bildet derbe, dunkelbraune Kristalle, die bis 300° nicht schmelzen; als Nebenprodukt entsteht ein bei 250° schmelzendes Salz, welches lange, hellgelbe Spieße bildet. *Äthenyl-(β)-o-amino-p-tolylbenzimidazol*, $C_{16}H_{13}N_3$, in üblicher Weise dargestellt, bildet Nadeln, durchsichtige Stäbchen oder Plättchen vom Schmelzp. 187 bis 189°; leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Benzin, viel schwerer löslich in Äther, sehr schwer löslich in siedendem Wasser, löslich in Mineralsäuren. Das Chloroplatinat, $C_{16}H_{13}N_3.H_2PtCl_6 + 2H_2O$, bildet hellgelbe Nadeln oder dunkler gefärbte Kugeln und schmilzt bei 290° noch nicht; das Chloraurat bildet goldgelbe, viereckige Platten vom Schmelzp. 225°. Bei der Bromierung der Äthenylbase in Eisessiglösung entsteht ein pentabromiertes Derivat, welches langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur Brom verliert. *Benzenyl-(β)-o-amino-p-tolylbenzimidazol*, $C_{21}H_{15}N_3$, bildet weiße, seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 240 bis 241°; leicht löslich in Chloroform, mäßig löslich in heißem Aceton, in Benzol, Toluol und Äthylalkohol, löslich in Säuren, unlöslich in Wasser und in Alkalien. Das Chloroplatinat, $(C_{21}H_{15}N_3)_2H_2PtCl_6$,

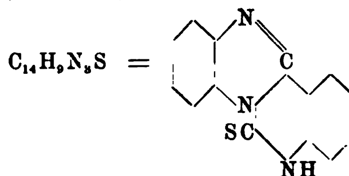
bildet strohgelbe Kügelchen oder goldgelbe Blättchen und schmilzt bei 286° unter Zersetzung. *Methenyl-(β)-o-aminophenyl-m(bezw. -p)-tolylimidazol*, $C_{15}H_{11}N_3$, kristallisiert aus Alkohol oder Benzol in weißen Nadeln vom Schmelzp. 237°; löslich in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Äther und Benzin; liefert beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr das Chlorhydrat des (β)-o-Aminophenyl-m(bezw. -p)-tolimidazols, $C_{14}H_{13}N_3 . 2 HCl$, welches bei 250° unter Aufschäumen schmilzt. *Äthenyl-(β)-o-aminophenyl-m (bezw. -p)-tolimidazol.* Das Acetat, $C_{16}H_{18}N_3 . C_2H_4O_2$, entsteht durch Kochen von (β)-o-Aminophenyl-m(bezw. -p)-tolylimidazol mit Essigsäureanhydrid und bildet Nadeln vom Schmelzp. 142°. Die freie Dianhydrobase, $C_{16}H_{13}N_3 + 2 H_2O$, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 160°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien; die aus Toluol oder Benzol umkristallisierte Base zeigt einen um etwa 20° höheren Schmelzpunkt. *Methenyl-(β)-o-amino-p-tolyl-m(bezw. -p)-tolimidazol*, $C_{16}H_{13}N_3$, kristallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 212°, ist in Wasser, Äther und Ligroin sehr schwer löslich, leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, sehr leicht in Aceton und Chloroform. *Äthenyl-(β)-o-amino-p-tolyl-m(bezw. -p)-tolimidazol*, $C_{17}H_{15}N_3$. Bei der Reinigung der rohen Base durch fraktionierte Kristallisation wurden Präparate von gleicher Zusammensetzung, aber verschiedenem Schmelzpunkt (218°, 193°, 172 bis 173°) erhalten. Die Fraktion vom Schmelzp. 193° kristallisierte in weißen Nadeln; die niedriger schmelzende Fraktion vom Schmelzp. 172° löste sich leichter in organischen Solventien, die höher (bei 218°) schmelzende bedeutend schwerer. — IV. *Dihydrodianhydroverbindungen. Carbonyl-(β)-o-aminophenylbenzimidazol*,

$C_{14}H_9ON_3$ =

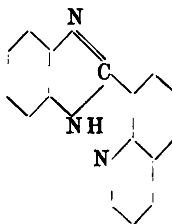


entsteht durch Kondensation von (β)-o-Aminophenylbenzimidazol mit Harnstoff, Phosgen oder Chlorkohlensäureester und bildet sich auch bei der Oxydation derjenigen Dianhydroverbindungen, die sich vom (β)-o-Aminophenylbenzimidazol ableiten. Es ist in den gebräuchlichen organischen Solventien sehr schwer löslich, leicht löslich in heißem Eisessig und in Phenylhydrazin und schmilzt bei 334°. In der Wärme löst es sich in Mineralsäuren und in

Alkalilaugen, gibt zwei Chlorhydrate: $C_{14}H_9ON_3 . HCl$ (bräunliche, prismatische Nadeln) und $C_{14}H_9ON_3 . 2 HCl$ (strohgelbe Nadeln), und ein Sulfat (weiße Nadeln) vom Schmelzp. 298°. Mit konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1,52), gibt die Carbonylverbindung ein *Dinitroderivat*, $C_{14}H_7ON_3(NO_2)_2$, welches aus Eisessig in gelben Warzen und aus mikroskopischen Nadeln zusammengesetzten Nieren kristallisiert, unscharf bei 315° schmilzt und in organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich ist. *Carbonyl-(β)-o-aminophenyl-m-(bezw.-p)-tolimidazol*, $C_{15}H_{11}ON_3$, entsteht aus Aminophenyltolimidazol und Phosgen in Toluollösung, kristallisiert aus Eisessig in weißen Nädelchen mit 1 Mol. Kristalleisessig, aus Alkohol in Blättchen, schmilzt bei 343° und ist in organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, in Wasser, alkalischen Laugen unlöslich, in Mineralsäuren äußerst schwer löslich. *Carbonyl-(β)-o-amino-p-tolyl-m-(bezw. -p)-tolimidazol*, $C_{16}H_{13}ON_3$, wurde nur durch Oxydation des Methenyl-(β)-o-amino-p-tolyl-m-(bezw. -p)-tolylimidazols mit Chromsäure in Eisessiglösung erhalten. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 182°. *Thiocarb-(β)-o-aminophenylbenzimidazol*,

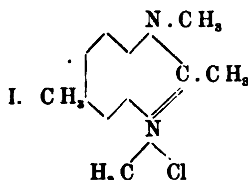


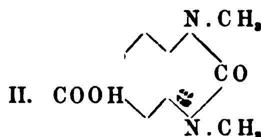
bildet sich nach der Gleichung: $C_{13}H_{11}N_3 + CS_2 = H_2S + C_{14}H_9N_3S$ beim Erhitzen von (β)-o-Aminophenylbenzimidazol mit Schwefelkohlenstoff im Rohr zuerst auf 155°, dann auf 185°. Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol), Schmelzp. 291°; ziemlich leicht löslich in heißem Chloroform, Aceton und Eisessig, schwerer in Alkohol und in Benzol, unlöslich in Wasser und Mineralsäuren, löslich in Laugen; sehr beständig. — V. *Chinolinbenzimidazole*. *(β)-o-Chinolinbenzimidazol*,



entsteht durch Erhitzen von o-Aminophenylbenzimidazol mit Glycerin, Nitrobenzol und konzentrierter Schwefelsäure. Es kristallisiert aus Alkohol in bräunlichgelben Nadeln oder in Säulchen, die 1 Mol. Kristallwasser enthalten. Schmelzp. 124°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Benzol, sehr schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin, Wasser, Ammoniak und Laugen, löslich in Säuren. Das Sulfat, $C_{16}H_{11}N_3 . H_2SO_4$, kristallisiert in aus gelben Nadeln bestehenden Warzen. Zum Schluß bespricht Verfasser den Bildungsmechanismus der Dianhydroverbindungen. *Min.*

Joh. Pinnow und C. Sämann. Die Oxydation von Halogenalkylaten der Benzimidazole[1]). — Das aus dem von St. Niementowski[2]) beschriebenen N-α-m-Trimethylbenzimidazoljodmethylat nach der früher[3]) erprobten Methode dargestellte *Trimethylbenzimidazolchlormethylat*, $C_{11}H_{15}N_2Cl + 2H_2O$ (Formel I), kristallisiert aus Aceton in feinen, weißen Nadeln, löst sich sehr leicht in Wasser und heißem Alkohol, schwer in kaltem Aceton, nicht in Äther und liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat die *Dimethylphenylenharnstoffcarbonsäure (N-N'-Dimethylbenzimidazolon-m-carbonsäure)*, $C_{10}H_{10}O_3N_2$ (Formel II).

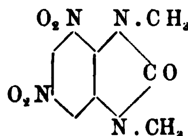




Die Harnstoffcarbonsäure löst sich in heißem Eisessig leicht, in heißem Alkohol, Essigester, Aceton mäßig, in Wasser schwer; sie bildet weiße Nadeln vom Schmelzp. 281 bis 282°. Das Calciumsalz, $(C_{10}H_9O_3N_2)_2Ca + 3H_2O$, bildet zu Warzen vereinigte Nadeln, ist in Wasser ziemlich leicht löslich, in Methyl- und Äthylalkohol löslich; das Bleisalz, $(C_{10}H_9O_3N_2)_2Pb + 3H_2O$, bildet lange, glänzende Nadeln. Neben der Säure entsteht bei der Oxydation *Dimethyltoluylenharnstoff (N-N'-m-Trimethylbenzimidazolon)*, $C_{10}H_{12}ON_2$, welcher aus Ligroin in Nadeln und Prismen vom Schmelzp. 103 bis 104° kristallisiert, sich in allen organischen Solventien, Ligroin ausgenommen, leicht, in Wasser schwer löst und ein mit Wasser dissoziierendes Chlorhydrat gibt. Bei der Nitrierung der Harnstoffcarbonsäure in konzentrierter schwefel-

[1]) Ber. 32, 2181—2191. — [2]) Ber. 20, 1886; JB. f. 1897, S. 879 ff. — [3]) Ber. 30, 2854; JB. f. 1897, S. 1865 ff.

saurer Lösung in der Kälte oder durch Kochen mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,345 entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure ein *Dinitrodimethylphenylenharnstoff*, $C_9H_8O_5N_4$, von der Konstitution:



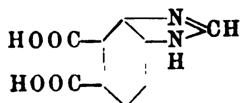
Der Körper kristallisiert aus Eisessig in Nadeln und schmilzt bei 270° noch nicht. — Das bereits früher [1]) durch Reduktion des m-Nitrodimethyl-p-toluidins mit Zinn und Salzsäure dargestellte *N-m-Dimethylbenzimidazol* gibt ein *Jodmethylat*, $C_{10}H_{13}N_2J$, welches feine, weiße Nadeln bildet und sich sehr leicht in heißem Wasser löst. Das entsprechende *Chlormethylat*, $C_{10}H_{13}N_2Cl + H_2O$, kristallisiert aus Alkohol-Aceton in Nadeln vom Schmelzp. 228 bis 229° und liefert bei der Oxydation die oben erwähnte Dimethylphenylenharnstoffcarbonsäure vom Schmelzp. 281°. *Trimethylbenzimidazolbromäthylat*, $C_{12}H_{17}N_2Br + {}^1/_2 H_2O$, kristallisiert aus Alkohol-Aceton in rhombischen Tafeln vom Schmelzp. 236 bis 237° und ist in Wasser, Eisessig, heißem Alkohol und Essigester sehr leicht löslich, in Äther unlöslich. Durch Oxydation des Bromäthylats mit Kaliumpermanganat entsteht die *N-Methyl-N-äthylbenzimidazolon-m-carbonsäure*, $C_{11}H_{12}O_3N_2$, welche aus Alkohol in feinen, weißen Nadeln vom Schmelzp. 233 bis 234° kristallisiert und sich sehr leicht in Eisessig und heißem Essigester, leicht in heißem Alkohol, schwer in heißem Benzol löst. — *N-α-Dimethylbenzimidazolchlormethylat*, $C_{10}H_{13}N_2Cl + 2H_2O$, wird aus dem von O. Fischer [2]) beschriebenen Jodmethylat über das Acetat erhalten; es kristallisiert aus Alkohol in Prismen vom Schmelzp. 225 bis 230°; wasserfrei schmilzt es bei 241°. Durch Oxydation dieses Chlormethylats mit Permanganat bildet sich *Dimethylphenylenharnstoff*, $C_9H_{10}ON_2$, welcher aus Wasser in langen Nadeln kristallisiert und sich in Alkohol, Benzol und heißem Äther leicht löst. Dieser Harnstoff schmilzt bei 108,5 bis 110° und entsteht auch durch Methylieren des *Methylphenylenharnstoffs*, $C_8H_8ON_2$. Das Monomethylderivat bildet sich bei der Einwirkung von Phosgen auf Amidomethylanilin; es kristallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 191 bis 192° und löst sich leicht in heißem Alkohol, mäßig in heißem Wasser, nicht in

---

[1]) Ber. 30, 3120; JB. f. 1897, S. 1865 ff. — [2]) Ber. 25, 2841; JB. f. 1892, S. 1142.

Äther; es gibt ein in Wasser leicht, in verdünnter Natronlauge schwer lösliches Natriumsalz. *N-α-N'-Trimethylbenzimidazolinol*, $C_{10}H_{14}ON_2$, wird erhalten durch Einwirkung von Natriummethylat oder Kaliumhydroxyd auf N-α-Dimethylbenzimidazolchlormethylat; es kristallisiert aus Methylalkohol in dünnen Prismen und schmilzt bei 164 bis 165°. *Min.*

Otto Fischer. Über Benzimidazoldicarbonsäure[1]). — Wie Verfasser früher[2]) mitgeteilt hat, entsteht bei der Einwirkung von Ameisensäure auf αβ-Naphtylendiamin das *αβ-Naphtimidazol*, $C_{11}H_8N_2$, vom Schmelzp. 174°. Bequemer wird dieses Anhydroprodukt erhalten, wenn das Chlorhydrat des αβ-Naphtylendiamins im trockenen Zustande mit Ameisensäure und ameisensaurem Natrium auf 130 bis 140° erhitzt wird. Es entsteht zunächst das ameisensaure Naphtimidazol, $C_{12}H_{10}O_2N_2$, welches aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln kristallisiert. Die freie, aus Benzol umkristallisierte Base gibt ein Goldsalz, $C_{11}H_9N_2 . AuCl_4$ (orangerote Nadeln), vom Schmelzp. 269° und ein aus heißem Wasser in gelben Nädelchen kristallisierendes Platinsalz, $C_{22}H_{18}N_4Cl_6Pt$. Beim Behandeln mit Natrium und Amylalkohol geht das Naphtimidazol in ein *Tetrahydroprodukt*, $C_{11}H_{12}N_2$, über, welches aus Benzol-Ligroin in weißen Nädelchen vom Schmelzp. 196° kristallisiert und ein Goldsalz (gelbe Nadeln) und ein Platinsalz (orangerote Nädelchen) liefert. — *Benzimidazol-o-dicarbonsäure*,



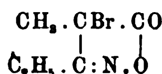
entsteht bei der Oxydation des Naphtimidazols mit Chromtrioxyd in siedender Eisessiglösung, kristallisiert aus siedendem Wasser in weißen Blättchen vom Schmelzp. 251° und ist leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und Ligroin. Das Silbersalz, $C_9H_4O_4N_2Ag_2$, bildet weiße Flocken; das saure Ammoniumsalz, $C_9H_9O_4N_3$, kristallisiert in weißen Nadeln. Beim Erhitzen der Säure auf 180° entsteht das in Nädelchen sublimierende *Anhydrid*, $C_9H_4O_3N_2$, vom Schmelzp. 224 bis 225°. Kocht man die Säure mit Anilin, so erhält man ein aus heißem Alkohol in Nadeln kristallisierendes *Anilprodukt*, $C_{15}H_9O_2N_3$. Durch Erhitzen der Säure mit Jodmethyl und Kalilauge in methylalkoholischer Lösung auf 100° entsteht der *Dimethylester*, $C_{11}H_{10}O_4N_2$, welcher aus Alkohol in weißen Nadeln kristallisiert, von 231° an zusammensintert und durch Verseifung mit verdünnter Salzsäure

[1]) Ber. 32, 1312—1315. — [2]) Ber. 25, 2714; JB. f. 1892, S. 1142.

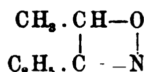
bei 120° die ursprüngliche Säure regeneriert. Benzimidazoldicarbonsäure verhält sich genau so wie Phtalsäure; mit Phenol und konzentrierter Schwefelsäure entsteht ein dem Phenolphtaleïn analoges Produkt; mit Resorcin bildet sich ein dem Fluoresceïn entsprechender Körper. *Mm.*

Oxazol- und Thiazolgruppe.

Hanriot und G. Reynaud. Über die Oxazole [1]). — Das aus Amidomethylisoxazol und Brom früher [2]) erhaltene *Methyläthylbromoxazolon*,



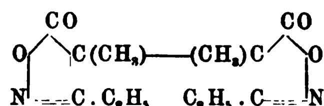
verwandelt sich beim Erwärmen mit Salzsäure unter CO_2-Abspaltung in α-Bromdiäthylketon; neben dem Bromketon bildet sich aber das entsprechende Chlorderivat. Beim Behandeln des Amidomethyläthylisoxazols mit Chlor bei Gegenwart von Wasser erhält man das *Methyläthylchloroxazolon*, welches unter 30 mm Druck bei 123° siedet und beim Kochen mit Salzsäure am Rückflußkühler unter CO_2-Verlust in das *α-Chlordiäthylketon*, C_5H_9OCl, vom Siedep. 135° übergeht. Beim Lösen des Bromoxalons in kalter Kalilauge entsteht eine sirupöse, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Äther lösliche Substanz, welche sich bei 30° unter CO_2-Entwickelung zersetzt und wahrscheinlich das *Oxim der Methyläthylketocarbonsäure*, $CH_3 . C(OH)(CO_2H) . C(NOH) . C_2H_5$, darstellt. Diese Säure gibt ein Baryumsalz, $C_{12}H_{20}O_8N_2Ba$, und ein Silbersalz, $C_6H_{10}O_4NAg + H_2O$. Bei der spontanen Zersetzung der Säure erhält man eine dicke Flüssigkeit, die in Wasser und Alkohol löslich, in Äther unlöslich ist und beim Kochen mit Salzsäure Hydroxylamin und Methyläthyldiketon liefert. Ein mit dieser Substanz identisches Produkt von der Formel



entsteht beim Behandeln von α-Chlordiäthylketon mit Hydroxylaminchlorhydrat und Kali; beim Kochen mit Salzsäure spaltet sich dieser synthetische Körper ebenfalls in Hydroxylamin und *Methyläthyldiketon*, $CH_3 . CO . CO . C_2H_5$, welches eine grünlichgelbe Flüssigkeit vom Siedep. 106 bis 109° bildet, in Wasser ziemlich leicht, in den organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 14—18. — [2]) Hanriot, Compt. rend. 112, 796; JB. f. 1891, S. 1217.

und mit dem Acetylpropionyl von v. Pechmann identisch ist Das Diketon bildet sich auch bei der Einwirkung der Alkalien auf das Bromoxazolon in der Wärme. Bei dieser Reaktion erhält man als Hauptprodukt ein Gemisch von zwei Körpern (Schmelzp. 182° resp. 137°), welche durch fraktionierte Kristallisation aus Chloroformäther getrennt werden können und auch beim Erwärmen des Bromoxazolons mit Quecksilber in Benzollösung entstehen. Der höher schmelzende *Körper*, $C_{12}H_{16}O_4N_2$, wurde früher von Hanriot (l. c.) durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Bromoxazolon erhalten, schmilzt in reinem Zustande bei 187° und besitzt die Konstitution:



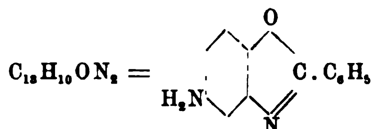
Der Körper vom Schmelzp. 137° besitzt eine der Formel $C_{11}H_{16}O_3N_2$ entsprechende Zusammensetzung. Die Bildung dieser Produkte erfolgt nach den Gleichungen: $2\,C_6H_8O_2NBr + Hg = HgBr_2 + C_{12}H_{16}O_4N_2$, $2\,C_6H_8O_2NBr + 2\,KOH = 2\,KBr + CO_2 + C_{11}H_{16}O_3N_2 + H_2O$. *Min.*

Francis B. Japp und Alexander Findley. Triphenyloxazolon[1]). — Die Verfasser erhielten bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure (80 g) auf ein Gemisch von Benzilsäure (10 g) und Benzonitril in der Kälte *Triphenyloxazolon (Triphenylketodihydrooxazol)*, C_6H_5–C[–O–C(C_6H_5)$_2$, =N–CO], und daneben noch *Benzimidoxydiphenylessigsäure*, C_6H_5–C(NH)–O–C(C_6H_5)$_2$–COOH. Das Oxazolon kristallisiert aus Essigäther in großen, durchsichtigen, bei 136° schmelzenden, in Alkohol, Benzol und Eisessig nur schwer löslichen Rhomben, die Säure aus Methylalkohol oder Essigäther in glänzenden, unter Gasentwickelung bei 190° schmelzenden, in Alkohol und Benzol nur schwer löslichen Prismen oder Tafeln. Ihr *Silbersalz*, $C_{21}H_{16}NO_3Ag$, bildet einen weißen, in Wasser schwer löslichen Niederschlag. Während das Oxazolon beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte oder auch beim Kochen mit Eisessig oder Kalilauge sich in die Säure verwandelt, geht diese beim anderthalbstündigen Erhitzen mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Kaliumacetat auf 150 bis 160° in das Oxazolon über. Beim Kochen mit konzentriertester Jodwasserstoffsäure geben sowohl das Triphenyloxazolon als auch die Benzimidoxy-

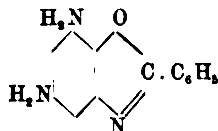
[1]) Chem. Soc. J. 75, 1027—1032.

diphenylessigsäure Benzamid und Diphenylessigsäure. Sowohl beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt, als auch beim Kochen mit starker Kalilauge wird die Benzimidoxydiphenylessigsäure in *Benzimidobenzhydryloxyd*, $C_{20}H_{17}NO = C_6H_5-C(NH)-O-CH(C_6H_5)_2$, übergeführt, welches aus Essigäther in farblosen, bei 172° schmelzenden, in Alkohol, Benzol und Eisessig nur schwer löslichen Nadeln kristallisiert und auch synthetisch aus Benzonitril und Benzhydrol erhalten wird, woraus hervorgeht, daß es zu der Klasse der Imidoäther gehört. Beim Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure gibt es Benzamid und Diphenylmethan. Beim Erhitzen von Benzilsäure mit Benzamid entstanden in geringen Mengen Triphenyloxazolon, Benzimidodiphenylessigsäure und Benzimidobenzhydryloxyd. Analoge Verbindungen, wie die hier beschriebenen, aus anderen Nitrilen und α-Oxysäuren zu erhalten, gelang nicht. *Wt.*

O. Kym. Zur Kenntnis einiger amidierter α-Phenyl-Benzoxazolderivate [1]. — Der *Benzoësäuredinitrophenylester*, $C_6H_3(NO_2)_2.O.CO.C_6H_5$, entsteht in quantitativer Ausbeute durch Erhitzen gleicher Teile Dinitrophenol (1:2:4) und Benzoylchlorid auf 180 bis 200° und kristallisiert aus Benzol in fast weißen Tafeln oder Prismen vom Schmelzp. 132 bis 133°. Durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure geht der Ester in das *α-Phenyl-m-amidobenzoxazol*,

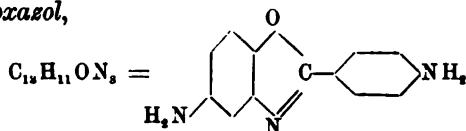


über, welches aus verdünntem Alkohol in hellgelben, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 151 bis 152° kristallisiert. Wird die Anhydrobase mit Essigsäureanhydrid überschichtet, so bildet sich sofort das *α-Phenyl-m-acetyl-amidobenzoxazol*, $C_{15}H_{12}O_2N_2$, welches aus verdünntem Aceton in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 181 bis 182° kristallisiert. Durch Reduktion des *Benzoësäuretrinitrophenylesters*, $C_6H_2(NO_2)_3.O.CO.C_6H_5$ (aus Pikrinsäure und Benzoylchlorid, fast weiße Nadeln oder Prismen vom Schmelzp. 163 bis 164° aus Benzol), nach der Methode von Nietzki [2] wurde in minimaler Ausbeute das *α-Phenyl-m-diamidobenzoxazol*,



[1]) Ber. 32, 1427—1432. — [2]) Ber. 30, 539; JB. f. 1897, S. 1873.

erhalten, welches aus Alkohol in gelblichen grünen Nädelchen vom Schmelzp. 203 bis 204° kristallisiert. Durch Behandeln dieser Diamidoanhydrobase mit Essigsäureanhydrid entsteht das bei 277 bis 278° schmelzende, in weißen Nadeln kristallisierende *α-Phenyl-m-diacetyldiamidobenzoxazol*, $C_{17}H_{15}O_3N_3$. Die bereits von Hübner[1]) dargestellte *Benzoylpikraminsäure*, $C_{13}H_9O_6N_3$, bildet sich auch durch Erhitzen von Pikraminsäure mit Benzoylchlorid auf 160 bis 180°, kristallisiert aus kochendem Eisessig in gelblich-grünen Nadeln vom Schmelzp. 229 bis 230° und geht durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in das *α-Phenyl-m-dinitrobenzoxazol*, $C_{13}H_7O_5N_3$, über. Diese Dinitroanhydrobase kristallisiert aus Benzol in großen silberweißen Blättchen vom Schmelzp. 224 bis 225° und geht durch Reduktion nach der Methode von Nietzki in das bereits erwähnte, bei 203 bis 204° schmelzende α-Phenyl-m-Diamidobenzoxazol über. *p-Nitrobenzoësäure-dinitrophenylester*, $C_{13}H_7O_8N_3$, entsteht durch Erhitzen von Dinitrophenol (1:2:4) mit p-Nitrobenzoylchlorid auf 180 bis 200° und scheidet sich aus Benzol auf Zusatz von Alkohol in weißen, derben Nadeln oder Prismen vom Schmelzp. 139 bis 140° ab. Durch Reduktion dieses Esters mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht das *p-Amido-α-phenyl-m-amidobenzoxazol*,

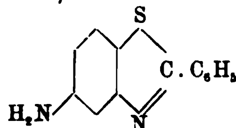


welches sich in kochendem Alkohol mit lichtblaugrüner Fluorescenz löst und in glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 229 bis 230° kristallisiert. Beim Übergießen mit Essigsäureanhydrid bildet sich das *p-Acetylamido-α-phenyl-m-acetylamidobenzoxazol*, $C_{17}H_{15}O_3N_3$, welches aus verdünntem Alkohol in weißen Nädelchen vom Schmelzp. 278 bis 279° kristallisiert und in alkoholischer Lösung eine violette Fluorescenz zeigt. *Min.*

O. Kym. Zur Kenntnis einiger amidierter α-Phenyl-Benzthiazolderivate[2]). — *Thiobenzoësäuredinitrophenylester*, $C_6H_3(\overset{(4)}{N}O_2)(\overset{(2)}{N}O_2).\overset{(1)}{S}.CO.C_6H_5$, scheidet sich beim Vermischen einer alkoholischen Lösung von Dinitrochlorbenzol (1:2:4) mit einer alkoholischen Lösung von thiobenzoësaurem Kalium[3]) ab. Nach ein-

[1]) Ann. Chem. 210, 389; JB. f. 1883, S. 1123 ff. — [2]) Ber. 32, 3532—3538; vergl. auch daselbst S. 1427 u. 2178. — [3]) Kaliumthiobenzoat wird erhalten durch Eintragen von 20 g Benzoylchlorid in eine kalte alkoholische Lösung von 20 g Kalihydrat, gesättigt mit Schwefelwasserstoff.

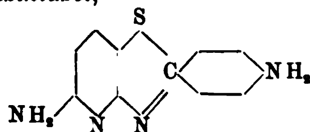
stündigem Erhitzen ist die Reaktion beendigt. Der Ester bildet hellgelbe, lange Nadeln vom Schmelzp. 111 bis 112° und scheint beim Ausspritzen mit Wasser aus Aceton mit $^1/_2$ Mol. Wasser zu kristallisieren. Er ist in kochendem Alkohol schwer löslich und wird durch Natronlauge in Dinitrothiophenol und Benzoësäure gespalten. Bei der Darstellung des Esters bildet sich als Nebenprodukt *Tetranitrodiphenylsulfid* (gelbes, kristallinisches Pulver). *α-Phenyl-m-amidobenzthiazol*,



wird am besten durch vorsichtige Reduktion des Thiobenzoësäuredinitrophenylesters nach der Methode von Nietzki[1]) erhalten und scheidet sich aus Aceton auf Zusatz von Wasser in Form von gelblich-grünen Kristallblättchen aus, die nach wiederholtem Umkristallisieren aus verdünntem Aceton oder verdünntem Alkohol bei 201 bis 202° schmelzen. In kochendem Alkohol ist die Base ziemlich schwer löslich, leichter in heißem Chloroform, wenig löslich in Äther. Sämtliche Lösungen zeigen gelblich-grüne Fluorescenz. Neben dem Thiazol bildet sich bei der Reduktion des Thioesters in erheblicher Menge ein Körper vom Schmelzp. 216 bis 217°, welcher aus kochendem Wasser in grünlichen, feinen Nadeln vom Schmelzp. 216 bis 217° kristallisiert und sich durch energische Reduktion (Kochen mit Zinn und konzentrierter Schwefelsäure) glatt in das Amidothiazol vom Schmelzp. 201 bis 202° überführen läßt. *α-Phenyl-m-acetyl-amidobenzthiazol*, $C_{15}H_{12}ON_2S$, wird glatt erhalten beim Übergießen der Thiobase mit Essigsäureanhydrid und kristallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen Nadeln vom Schmelzp. 192 bis 193°. *p-Nitrothiobenzoësäure*, $C_6H_4\overset{(4)}{(NO_2)}.\overset{(1)}{COSH}$. Das Kaliumsalz dieser Säure bildet sich beim Versetzen einer kalten, alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat mit einer kalten, benzolischen Lösung von p-Nitrobenzoylchlorid und kristallisiert aus warmem Wasser in glänzenden, messinggelben Blättchen. Die freie Säure löst sich in kochendem Wasser nur schwierig und nicht ohne teilweise Zersetzung; aus salzsäurehaltigem Wasser kristallisiert sie in langen, feinen, gelblich weißen Nadeln vom Schmelzp. 90 bis 95°. Durch Oxydation der p-Nitrothiobenzoësäure mit Eisenchlorid in alkoholischer

[1]) Ber. 30, 539; JB. f. 1897, S. 1873.

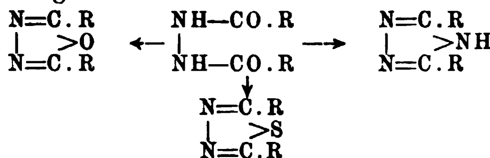
Lösung entsteht das entsprechende *Disulfid*, $C_6H_4(NO_2).CO.S.S.CO.C_6H_4(NO_2)$, welches sich aus Aceton auf Zusatz von Wasser in Form von glänzenden, gelblichweißen Blättchen vom Schmelzp. 182 bis 183° abscheidet. *p-Nitrothiobenzoësäuredinitrophenylester*, $(NO_2)_2C_6H_3.S.CO.C_6H_4.NO_2 + H_2O$, wird erhalten, wenn man eine wässerige Lösung von p-nitrothiobenzoësaurem Kalium mit einer kalten, alkoholischen Lösung von Dinitrochlorbenzol vermischt. Der Ester kristallisiert aus Aceton oder Eisessig in glänzenden, gelblichweißen Blättchen vom Schmelzp. 139 bis 140°. *p-Amido-α-phenyl-m-amidobenzthiazol*,



entsteht durch Reduktion des p-Nitrothiobenzoësäure-dinitrophenylesters und scheidet sich aus wenig heißem Alkohol oder Aceton auf Zusatz von Wasser in langen, gelben, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 237 bis 238° ab. Die alkoholischen oder ätherischen Lösungen der Thiobase zeigen gelblichgrüne Fluorescenz. Das *Diacetylderivat* der Diamidothiobase, $C_{17}H_{15}O_2N_3S$, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen, rötlichweißen, glänzenden Nädelchen vom Schmelzp. 272 bis 273° und fluoresciert in alkoholischer oder ätherischer Lösung stark rötlichviolett. *Min.*

Triazolgruppen.

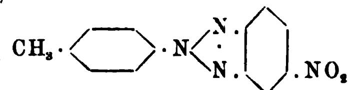
R. Stollé. Über die Überführung der sekundären Säurehydrazide in Derivate des Furodiazols, Pyrrodiazols und Thiodiazols[1]. — Aus den sekundären symmetrischen Säurehydraziden lassen sich durch Erhitzen oder Einwirken wasserentziehender Mittel Derivate des *Furodiazols*, durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak oder Chlorzinkammoniak Derivate des *Pyrrodiazols* und durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid Derivate des *Thiodiazols* gewinnen:



[1]) Ber. 32, 797—798.

Aus dem Diacethydrazid [1]) erhält man durch Erhitzen mit Chlorzink in schlechter Ausbeute das *Dimethylfurodiazol*, $C_4H_4ON_2$, welches eine wasserhelle, mit Wasser, Alkohol und Äther mischbare Flüssigkeit vom Siedep. 178 bis 179° bildet. Es entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Di-, Tri- und Tetraacetylhydrazins und beim Erhitzen von Tetraacetylhydrazin, welches glatt in Dimethylfurodiazol und Essigsäureanhydrid zerfällt. *Dimethylpyrrodiazol*, $C_4H_7N_3$, entsteht durch Erhitzen von Diacethydrazid mit alkoholischem Ammoniak auf 200° oder mit Chlorzinkammoniak auf 250°; weiße, lockere Masse, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther; Schmelzp. 141 bis 142°, Siedep. 159° unter 19 mm Druck. *Dimethylthiodiazol*, $C_4H_6N_2S$, aus Diacethydrazid und Phosphorpentasulfid, bildet eine weiße, kristallinische, in Wasser, Alkohol und Äther leicht lösliche Masse; Schmelzp. 64°, Siedep. 89° bei 14 mm Druck. In analoger Weise hat Verfasser aus dem Dibenzhydrazid das *Diphenylfurodiazol* (Diphenyldiazoxol), $C_{14}H_{10}ON_2$, vom Siedep. 231° bei 13 mm Druck und das *Diphenylpyrrodiazol* (Diphenyltriazol) dargestellt. Beide Körper wurden bereits von Pinner [2]) untersucht. *Diphenylthiodiazol*, $C_4H_{10}N_2S$, aus Dibenzhydrazid und Phosphorpentasulfid, kristallisiert aus Alkohol in Blättchen vom Schmelzp. 141 bis 142°, ist unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Äther und siedet bei 259° unter 17 mm Druck. *Min.*

C. Willgerodt und Hermann Klein. Über p-Tolylpseudoazimidonitrobenzol, sowie über Pikryl- und o-p-Dinitrophenyl-as-m-Xylylhydrazin und Derivate desselben [3]). — I. *p-Tolylpseudoazimidonitrobenzol*,

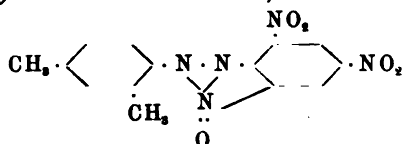


entsteht beim Erwärmen von salzsaurem Tolylhydrazin und α-Dinitrochlorbenzol in alkoholischer Lösung und in Gegenwart von Natriumbicarbonat. Es kristallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 165 bis 166°. Bei der Behandlung mit Zinnchlorür geht es in *p-Tolylpseudoazimidoamidobenzol* über, das aus Alkohol gewöhnlich in gelben Blättchen kristallisiert. Schmelzp. 212 bis 213°. Die alkoholische Lösung der Base ist braun und zeigt eine tief dunkelblaugrüne Fluorescenz, die indessen durch Säuren aufgehoben wird. Aus einer Tabelle ist die Löslichkeit, Farbe und

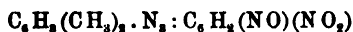
---

[1]) Vergl. Stollé, Ber. 32, 796. — [2]) Ann. Chem. 297, 255 u. 263; JB. f. 1897, S. 2434. — [3]) J. pr. Chem. [2] 60, 97—112.

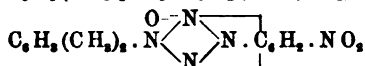
Fluorescenz der Base in verschiedenen Solventien ersichtlich. Von Salzen der Base sind beschrieben: das salzsaure, das Platin-, das schwefelsaure und salpetersaure Salz. Durch Entamidierung der Base wird *p-Tolylpseudoazimidobenzol* erhalten, das aus Alkohol in langen, weißen, glänzenden Nadeln kristallisiert, vom Schmelzp. 114°. — II. *Pikryl-as-m-xylylhydrazin* bildet sich beim Schütteln von as-m-Xylylhydrazin, für das eine Darstellungsmethode angegeben ist, mit Pikrylchlorid in alkoholischer Lösung, und scheidet sich in gelben Nädelchen aus. Schmelzp. 160°. In organischen Lösungsmitteln löslich. Durch längeres Kochen mit Eisessig geht es in *as-m-Xylylaznitrosodinitrobenzol*,



über, das aus Eisessig in glänzenden, goldgelben Blättchen kristallisiert. Schmelzp. 192°. Durch längeres Kochen dieser Verbindung mit Alkohol oder durch Kochen mit Kaliumjodid und Eisessig wird sie in *as-m-Xylylpseudoazimidodinitrobenzol* umgewandelt. Letztere Verbindung kann auch direkt aus dem Hydrazin durch Erhitzen mit Alkohol im geschlossenen Rohr auf 140 bis 150° während drei Stunden, sowie durch Kochen mit Kaliumjodid und Eisessig oder aus dem as-m-Xylyl-s-trinitroazobenzol durch Kochen mit Kaliumjodid und Eisessig dargestellt werden. Das Xylylpseudoazimidodinitrobenzol kristallisiert aus Alkohol in gelben, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 125°. Beim längeren Kochen des Xylylaznitrosodinitrobenzols mit Kaliumjodid und Eisessig entsteht eine *Nitronitrosoverbindung*, die aus Alkohol in braunen, feinen Nädelchen kristallisiert, bei 116° schmilzt, in Wasser unlöslich, in organischen Solventien löslich ist. Für die Verbindung, der die empirische Zusammensetzung $C_{14}H_{11}N_5O_3$ zukommt, sind zwei Strukturformeln aufgestellt:

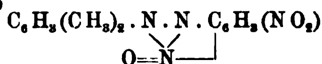


oder



Oxydiert man Pikrylxylylhydrazin mit Chromsäure in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur, so gelangt man zu dem *s-Trinitrophenyl-as-azo-m-xylol*, das in rötlichen, glänzenden Blättern kristallisiert und bei 215 bis 216° schmilzt. — III. *o-p-Dinitrophenyl-as-m-xylylhydrazin*, das beim Erwärmen von α-Dinitrochlorbenzol mit Xylyl-

hydrazin in alkoholischer Lösung entsteht, kristallisiert in weichen, gelben, glänzenden Nädelchen, die sich bei 179° zersetzen. Durch drei- bis vierstündiges Kochen mit Eisessig geht es in *as-m-Xylylaznitrosonitrobenzol*,



über, das aus Eisessig in dicken, gelben Blättern kristallisiert und sich gegen 158° zersetzt. Durch Kochen mit Kaliumjodid und Eisessig wird das Dinitrophenylxylylhydrazin zu *as-m-Xylylpseudoazimidonitrobenzol*, $C_6H_3(CH_3)_2.N_3:C_6H_3.NO_2$, reduziert. Es kristallisiert aus Alkohol in bräunlich gelben Nadeln, die bei 138° schmelzen und in Eisessig, Chloroform, Benzol leicht, in Alkohol, Äther schwer, in Wasser unlöslich sind. Durch Chromsäure in Eisessig wird das Hydrazin oxydiert zu *o-p-Dinitrophenyl-as-m-xylol*, das aus Eisessig in feinen, roten, glänzenden Nädelchen kristallisiert, die bei 204° schmelzen, in Wasser unlöslich sind, sich in Alkohol, Äther schwer, aber in Eisessig, Benzol leicht lösen. Die hauptsächlichsten Eigenschaften der unter II. und III. genannten Körper sind in einer Tabelle übersichtlich zusammengestellt. *Kb.*

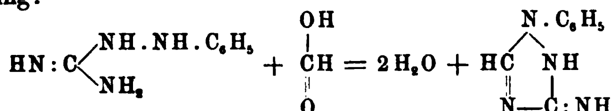
A. Andreocci. Beziehungen des Pyrrodiazols-2.4 zum Benzol und zu den Ringen vom Typus des Pyridins und von dem des Pyrrols [1]). — Der Inhalt der vorliegenden umfassenden Abhandlung kann auszugsweise nicht mitgeteilt werden. Verfasser erwähnt zunächst die Tatsachen, welche die cyklische Struktur des *Pyrrodiazols-2.4* unabhängig von den synthetischen Reaktionen beweisen und bespricht dann die Isomerieverhältnisse des Pyrrodiazols-2.4 und seine Beziehungen zum Benzol, Pyridin und Pyrazol. Die berücksichtigte Literatur wurde sorgfältig zusammengestellt. *Min.*

A. Andreocci und V. Mannino. Über einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Pyrrodiazols [2]). — Die von den Verfassern mit *Phenyl-1-methyl-3-pyrrodiazolon-5* ausgeführten Versuche beweisen, daß die Eliminierung des Sauerstoffs aus den Pyrrodiazolonen-5 durch phosphorige Säure, Phosphorwasserstoff oder Phosphor weit schwieriger erfolgt, als bei Anwendung von Phosphorpentasulfid. Unter gewissen Bedingungen erfolgt die Reduktion des Phenyl-1-pyrrodiazolons-5 zu Phenylpyrrodiazol auch bei der Einwirkung von Phosphortri- und -pentachlorid. Dagegen wirkt Phosphoroxychlorid nicht reduzierend auf das Pyrrodiazolon, sondern nur substituierend und entwässernd. *Min.*

---

[1]) Gazz. chim. ital. 29, II, 1—21. — [2]) Daselbst, S. 41—48.

Gerolamo Cuneo. Über das Phenylimidotriazolin[1]. — Kocht man äquimolekulare Mengen von Phenylamidoguanidinchlorhydrat und Natriumformiat in Ameisensäurelösung unter Rückfluß während sechs bis sieben Stunden, so bildet sich nach der Gleichung:

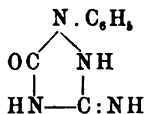


das *1-Phenyl-3-imidotriazolin*, welches aus siedendem Wasser in farblosen, seideglänzenden, langen Nadeln vom Schmelzp. 150° kristallisiert und in heißem Wasser ziemlich, in kaltem Alkohol und in Äther leicht löslich ist. Das Chlorhydrat, $C_8H_8N_4.HCl + H_2O$, kristallisiert aus verdünnter Salzsäure in langen, farblosen, monoklinen Nadeln vom Schmelzp. 187° ($a:b:c = 1,17999 : 1 : 0,60475$), die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind. Das Chloroplatinat, $(C_8H_8N_4.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, kristallisiert aus mäßig verdünnter Salzsäure in gelbroten, langen Blättchen, ist in kochendem Alkohol sehr wenig löslich und geht durch Kochen mit Wasser oder durch Erhitzen auf 200° in das Tetrachloroplatophenylimidotriazolin, $(C_8H_8N_4)_2PtCl_4$ (hellgelbe, amorphe, flockige, in Wasser unlösliche Masse), über. Das Nitrat, $C_8H_8N_4NO_3H$, kristallisiert aus Wasser in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 181°. Das Pikrat, $C_8H_8N_4.C_6H_3O_7N_3$, bildet gelbe Nädelchen (aus Alkohol) vom Schmelzp. 220°. *1-Phenyl-2-nitroso-3-imidotriazolin*, $C_8H_7ON_5$, aus der Base und Amylnitrit in alkoholischer Lösung erhalten, bildet hellgelbe Kriställchen, ist in Alkohol sehr leicht löslich und gibt die Liebermannsche Reaktion. *Benzylidenphenylimidotriazolin*, $C_8H_6N_4:CH.C_6H_5$, aus der Base und Benzaldehyd in alkoholischer Lösung dargestellt, scheidet sich in kleinen, farblosen Kristallen vom Schmelzp. 155° ab. Durch Kochen von Phenylimidotriazolin mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler erhält man ein Gemisch von Phenylmonoacetylimidotriazolin und Phenyldiacetylimidotriazolin, welche durch Kochen mit Schwefelkohlenstoff unter Rückfluß getrennt werden. Das in Schwefelkohlenstoff unlösliche *Monoacetylderivat*, $C_{10}H_{10}ON_4$, scheidet sich aus Alkohol in farblosen Kristallen vom Schmelzp. 168° aus. Das *Diacetylderivat*, $C_{12}H_{12}O_2N_4$, bildet farblose Nadeln vom Schmelzp. 118°, ist in siedendem Alkohol sehr leicht löslich und wird durch Kochen mit Wasser zuerst zum Monoacetylderivat und dann zu der freien Base verseift. *1-Phenyl-*

---

[1]) Gazz. chim. ital. 29, I, 12—32.

2-methyl-3-imidotriazolin, $C_9H_{10}N_4$, entsteht neben der Dimethylverbindung (s. u.) durch Erhitzen des Phenylimidotriazolins mit Jodmethyl und Methylalkohol im Rohr und bildet ein Öl. Das Jodhydrat, $C_9H_{10}N_4 . HJ + H_2O$, kristallisiert aus Wasser in citronengelben, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 170°. Das Pikrat, $C_9H_{10}N_4 . C_6H_3O_7N_3$, ist in Alkohol leicht löslich und bildet rote, kleine Prismen vom Schmelzp. 184°. Aus den Mutterlaugen des Jodhydrats der Monomethylverbindung scheidet sich auf Zusatz von Pikrinsäure das *Pikrat* des *1-Phenyl-2-methyl-3-methylimidotriazolins*, $C_8H_6N_4(CH_3)_2 . C_6H_3O_7N_3$, in langen, feinen, hellgelben Nadeln ab, die in Wasser leicht, in Alkohol sehr leicht, in Äther sehr schwer löslich sind und bei 201° unter Zersetzung schmelzen. Die freie Dimethylverbindung ist ein Öl. *α-Methylphenylsemicarbazid*, $NH_2 . CO . N(CH_3) . NHC_6H_5$, entsteht nach der Gleichung $NH:C(NH_2).N(CH_3).NH.C_6H_5 + H_2O = NH_3 + NH_2 .CO.N(CH_3).NH.C_6H_5$, durch Kochen von salzsaurem Phenylamidomethylguanidin mit Natriumformiat und Ameisensäure unter Rückfluß. Es kristallisiert aus Wasser in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 147°, ist in siedendem Wasser leicht, in Alkohol, Äther und Chloroform sehr leicht löslich, in Schwefelkohlenstoff unlöslich und bildet sich auch durch Behandeln von salzsaurem Hydrazomethylphenyl mit cyansaurem Kalium in wässeriger Lösung. *Monobromphenylimidotriazolin*, $C_8H_7N_4Br$, wird erhalten, wenn man Phenylimidotriazolin mit Brom in Eisessig- oder Chloroformlösung behandelt und das zuerst entstehende rote, unbeständige Additionsprodukt mit Wasser erwärmt. Es kristallisiert aus Alkohol in großen, citronengelben Blättern vom Schmelzp. 196°. Das Phenylimidotriazolin bildet sich auch beim Erhitzen von Phenylimidourazol:

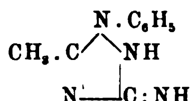


mit Phosphorpentasulfid auf 225°. *Min.*

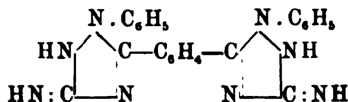
Gerolamo Cuneo. Über einige neue Triazolinverbindungen[1]. — In Fortsetzung seiner Untersuchungen[2] über die Synthese von Triazolinderivaten hat Verfasser folgende neue Körper dargestellt. *1-p-Tolyl-3-imidotriazolin*, $C_9H_{10}N_4$, entsteht aus salzsaurem p-Tolylamidoguanidin, Ameisensäure und Natriumformiat in der Wärme und kristallisiert aus Wasser in farblosen, in Alkohol und

[1]) Gazz. chim. ital. 29, I, 89—106. — [2]) Vgl. vorstehendes Referat.

Chloroform leicht löslichen Nädelchen vom Schmelzp. 185°. Das Chlorhydrat, $C_9H_{10}N_4 . HCl$, bildet farblose, monokline Nädelchen ($a:b:c = 2,19444:1:4,75266$), ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 234° unter Zersetzung. Das Platindoppelsalz, $(C_9H_{10}N_4 . HCl)_2PtCl_4$, bildet citronengelbe Nädelchen und zersetzt sich bei 220°. *1-o-Tolyl-3-imidotriazolin*, $C_9H_{10}N_4$, aus o-Tolylamidoguanidin, bildet farblose, prismatische Nädelchen vom Schmelzp. 122°; das Pikrat, $C_9H_{10}N_4 . C_6H_3O_7N_3$, bildet gelbe Kriställchen vom Schmelzp. 192°. *1-Phenyl-3-imido-5-methyltriazolin*:



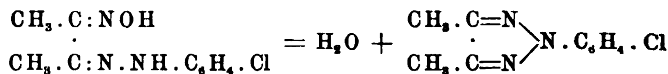
entsteht durch Kochen von salzsaurem Phenylamidoguanidin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unter Rückfluß, kristallisiert aus Wasser in farblosen, monoklinen Prismen vom Schmelzp. 186° ($a:b:c = 1,28824:1:2,13496$) und ist in heißem Wasser ziemlich, in Alkohol und Chloroform leicht, in Äther wenig löslich. Das Chlorhydrat, $C_9H_{10}N_4 . HCl + H_2O$, bildet in Wasser leicht lösliche Würfelchen. Das Platindoppelsalz, $(C_9H_{10}N_4 . HCl)_2 PtCl_4$, kristallisiert aus Salzsäure in großen, langen, gelben, monoklinen Prismen vom Schmelzp. 245° ($a:b:c = 3,21435:1:4,34494$). *(1.5)-Diphenyl-3-imidotriazolin*, $C_2H_2N_4(C_6H_5)_2$, wird durch Verseifung seines Dibenzoylderivates (s. u.) erhalten, kristallisiert aus Alkohol in großen, monoklinen Blättchen vom Schmelzp. 156° ($a:b:c = 0,88175:1:0,77171$) und ist in Alkohol, Chloroform und Äther leicht, in Wasser sehr schwer löslich; in verdünnten Mineralsäuren ist es fast unlöslich. Das *Dibenzoylderivat*, $C_{28}H_{20}O_2N_4$, bildet sich durch Erhitzen von salzsaurem Phenylamidoguanidin mit Benzoylchlorid und Natriumbenzoat auf 130 bis 140° und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 194 bis 195°. Das *Diacetylderivat*, $(C_6H_5)_2 : C_2N_4 : (CO . CH_3)_2$, durch Kochen von Diphenylimidotriazolin mit Essigsäureanhydrid dargestellt, kristallisiert aus Ligroin in glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 119° und ist in Alkohol, Chloroform und Benzol leicht löslich. *(5.5)-Phenylen-bis-1-Phenyl-3-imidotriazolin:*



entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von salzsaurem Phenylamidoguanidin mit phtalsaurem Kalium und Phtalylchlorid auf

120 bis 150°, kristallisiert aus Alkohol in nadelförmigen Lamellen vom Schmelzp. 261°, ist in Wasser und Äther fast unlöslich, in heißem Alkohol und in Chloroform ziemlich leicht löslich und löst sich leicht in Mineralsäuren. *(5.5)-Äthylen-bis-1-phenyl-3-imidotriazolin*, $C_{18}H_{18}N_8$, aus salzsaurem Phenylamidoguanidin, Kaliumsuccinat und Succinylchlorid erhalten, ist in Wasser, Chloroform und Benzol fast unlöslich, in Alkohol sehr schwer löslich und kristallisiert aus letzterem Lösungsmittel in Nädelchen, die unscharf bei 390° schmelzen. Das Pikrat, $C_{18}H_{18}N_8(C_6H_3O_7N_3)_2$ (Kristalle aus Alkohol), schmilzt bei 245° unter Zersetzung. Es gelang dem Verfasser nicht, aus Phenylamidoguanidin und Oxaläther das Bisphenylimidotriazolin darzustellen. Durch einstündiges Erhitzen von salzsaurem Phenylamidoguanidin mit Oxaläther und Natriumcarbonat auf 150° und Versetzen der wässerigen Lösung des Reaktionsproduktes mit Pikrinsäure erhält man das *Pikrat* des *Oxalylphenylamidoguanidins*, $C_2O_2[NC_6H_5NH.C(NH).NH_2]_2.2C_6H_3O_7N_3$, welches Kristalle (aus Alkohol) vom Schmelzp. 174° bildet. Erhitzt man das Gemisch von salzsaurem Phenylamidoguanidin, Oxaläther und Natriumcarbonat während 18 Stunden auf 150 bis 160°, so bildet sich das bei 150° schmelzende Phenylimidotriazolin. *Min.*

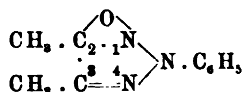
Giacomo Ponzio. Oxydation der Hydrazoxime. II. Mitteilung [1]). — Verfasser bemerkt zu seinen früheren Angaben [2]) über das Verhalten des 2,3-Dimethyl-n-phenyl-1,2-oxypyrro-1,4-diazols gegen Salzsäure, daß in den Chlorderivaten dieses Körpers das Halogen nicht an Stickstoff oder Kohlenstoff der Azolgruppe gebunden, sondern im Benzolkern enthalten ist. Außerdem besitzt dieser Körper nach neueren Untersuchungen 2 At. Wasserstoff weniger, als früher angenommen wurde, und ist ein noch nicht beschriebenes p-Halogenderivat des *Dimethylphenylosotriazols*. Diese Verbindungen entstehen nicht nur durch Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf obengenannte Base, sondern auch durch direkte Einwirkung der Halogene auf Osotriazole und durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser aus den p-substituierten Hydrazoximen, welche aus dem Monoxim des Diacetyls und den bezüglichen p-Halogenphenylhydrazinen erhalten werden.



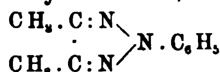
$$\begin{matrix} CH_3.C:NOH \\ \cdot \\ CH_3.C:N.NH.C_6H_4.Cl \end{matrix} = H_2O + \begin{matrix} CH_3.C{=}N \\ \cdot \\ CH_3.C{=}N \end{matrix}\!\!>N.C_6H_4.Cl$$

[1]) Gazz. chim. ital. 29, I, 277—283. — [2]) Daselbst 28, I, 173; JB. f. 1898, S. 2318.

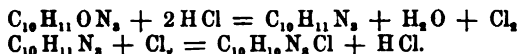
Verfasser ist der Ansicht, daß die Reaktion zwischen dem genannten Diazol



und den Halogenwasserstoffen die gleiche ist, wie zwischen Chinon [1]) und Brom- oder Chlorwasserstoff, indem hierbei zunächst eine Reduktion zu Dimethylphenylosotriazol,

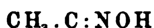


eintritt, dessen Anwesenheit auch nachgewiesen werden konnte, und das alsdann durch Chlor in das p-Substitutionsprodukt verwandelt wird.



$$C_{10}H_{11}ON_3 + 2HCl = C_{10}H_{11}N_3 + H_2O + Cl_2$$
$$C_{10}H_{11}N_3 + Cl_2 = C_{10}H_{10}N_3Cl + HCl.$$

Diese Reaktion erfolgt hier aber erst bei 150°. Die Verbindungen, die auf diese Weise erhalten werden, sind das p-Chlor, -Brom- und -Jod-dimethylphenylosotriazol, welche sich charakteristisch gegen Salpetersäure verhalten. Das Jodderivat verliert nämlich bei der Einwirkung der Salpetersäure das Halogen schon in der Kälte unter Bildung eines p-Nitroderivates, während das Chlor- und Bromderivat in der Kälte nitriert werden, in der Wärme aber ebenfalls das Halogen verlieren. *Diacetyl-p-chlorhydrazoxim*,





$CH_3.C:NOH$

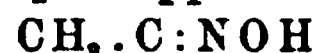
$CH_3.C:N.NH.C_6H_4.Cl$

das sich aus molekularen Mengen von Isonitrosomethyläthylketon und p-Chlorphenylhydrazin in alkoholischer Lösung bildet, kristallisiert in gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 180 bis 181°. In Äther löslich, in Alkohol, Chloroform und Ligroin wenig löslich. Es gibt die Pechmannsche Reaktion [2]) nicht. *Dimethyl-p-Chlorphenylosotriazol*, $(CH_3)_2.(C_2.N_3).C_6H_4).Cl$, wird durch schwaches Erwärmen der theoretischen Menge von Dimethylphenylosotriazol mit Chlorwasser erhalten und ist identisch mit dem Produkt aus 2,3-Dimethyl-n-phenyl-1,2-oxypyrro-1,4-diazol durch Einwirkung von Salzsäure bei 150°, sowie mit dem aus Diacetyl-p-chlorphenylhydrazoxim durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid in Chloroformlösung [3]). Mit gewöhnlicher Salpetersäure läßt es sich in *Dimethylnitrochlorphenylosotriazol* überführen. Schmelzp. 116°. Durch Chromsäure wird es zu *Methyl-p-chlorphenylosotriazolcarbonsäure*

---

[1]) Clark, Amer. Chem. J. 14, 570; JB. f. 1892, S. 1646. — [2]) Ber. 21, 2994; JB. f. 1888, S. 1334. — [3]) Ber. 21, 2759; JB. f. 1888, S. 1369.

oxydiert. Schmelzp. 240 bis 242°. Behufs Ermittelung der Stellung der NO_2-Gruppe im früher beschriebenen Mononitroderivat des Dimethylphenylosotriazols vom Schmelzp. 227° wurde dasselbe in Alkohol suspendiert, hierauf mit Zink und Salzsäure reduziert und dann mit Nitrit und Kupferchlorür in das Dimethyl-p-chlorphenylosotriazol übergeführt. Aus diesem Resultat folgt die p-Stellung für die NO_2-Gruppe. *Diacetyl-o-chlorhydrazoxim*,



$$CH_3.C:NOH$$



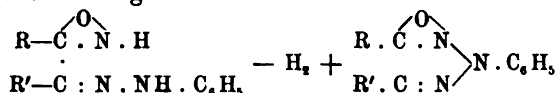
$$CH_3.C:N.NH.C_6H_4Cl$$

entsteht in gewöhnlicher Weise aus Isonitrosomethyläthylketon und o-Chlorphenylhydrazin [1]). Es kristallisiert aus Chloroform in abgeflachten, fast weißen Nadeln, Schmelzp. 189°, und gibt die Pechmannsche Reaktion. Die Umwandlung der Verbindung in Dimethyl-o-chlorphenylosotriazol gelang weder mit Phosphorpentachlorid noch durch Behandlung des Acetylderivates des Hydrazoxims, Schmelzp. 110 bis 111°, mit Soda. *Diacetyl-p-bromhydrazoxim*, aus Isonitrosomethyläthylketon und p-Bromphenylhydrazin, kristallisiert aus Alkohol in gelben, glänzenden Nädelchen vom Schmelzp. 195 bis 196° und gibt die Pechmannsche Reaktion. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid geht es in *Dimethyl-p-bromphenylosotriazol* über, das ferner noch durch Bromieren des Dimethylphenylosotriazols oder durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf 2,3-Dimethyl-n-phenyl-1,2-oxypyrro-1,4-diazol dargestellt werden kann. Schmelzp. 154 bis 155°. Beim Lösen in konzentrierter, rauchender Salpetersäure, $D = 1{,}52$, geht es in das *Dimethylbromnitrophenylosotriazol* über, das aus Alkohol in schwach gelben, glänzenden Nadeln kristallisiert und bei 119 bis 120° schmilzt. Beim Kochen des p-Bromosotriazols oder des Bromnitrosotriazols mit gewöhnlicher Salpetersäure bildet sich das bei 227° schmelzende *Dimethyl-p-nitrophenylosotriazol*. — *Dimethyl-p-jodphenylosotriazol* bildet sich nicht nur bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf 2,3-Dimethyl-n-phenyl-1,2-oxypyrro-1,4-diazol im geschlossenen Rohr bei 150°, sondern auch beim Erhitzen von Jod mit Dimethylphenylosotriazol und wenig Wasser im geschlossenen Rohr auf 150° während acht Stunden. Schmelzp. 142 bis 143°. *Kb.*

Giacomo Ponzio. Oxydation der Hydrazoxime. III. Mitteilung [2]). — In einer früheren Arbeit [3]) hat Verfasser gezeigt,

[1]) Vgl. Hewitt, Chem. Soc. J. 59, 209; JB. f. 1891, S. 1270; Willgerodt, Ber. 24, 1660; JB. f. 1891, S. 1272. — [2]) Gazz. chim. ital. 29. I, 283—292. — [3]) Vgl. vorstehendes Referat; Gazz. chim. ital. 28, I, 173; JB. f. 1898. S. 2318.

daß dies Verhalten der Hydrazoxime beim Oxydieren durch die allgemeine Gleichung:



ausgedrückt werden kann. Diese Reaktion verläuft nun auch bei den niederen Homologen des Diacetylhydrazoxims dem Methylglyoxalhydrazoxim analog. *3-Methyl-n-phenyl-1,2-oxypyrro-1,4-diazol*,



entsteht bei der Oxydation des Methylglyoxalhydrazoxims mit gelbem Mercurioxyd in der früher beschriebenen Weise und kristallisiert in dicken, schwach gelblichen Prismen vom Schmelzp. 67 bis 67,5°. In Wasser etwas, in organischen Lösungsmitteln und Mineralsäuren leicht löslich. Durch Behandlung des Diazols in ätherischer Lösung mit trockener Salzsäure wird nicht das Chlorhydrat, sondern *Methylchlorphenylosotriazol*, $H.CH_3(C_2.N_3).C_6H_4.Cl$, erhalten, das sich leicht von unveränderter Base mit Wasserdampf trennen läßt. Schmelzp. 45 bis 46°. Mit Jodwasserstoff entsteht unter denselben Bedingungen Methylphenylosotriazol und nur sehr wenig des Jodderivates. Bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure geht die Diazolbase in Methylphenylosotriazol über, das mit Äther extrahiert wird. Es wurde als farbloses Öl vom Siedep. 251° erhalten, während v. Pechmann[1]) den Siedep. 242° angibt. Durch Nitrieren der Diazolbase mit konzentrierter Salpetersäure, $D = 1{,}52$, entsteht *3-Methylnitrophenyl-1,2-oxypyrro-1,4-diazol*, $HCH_3(C_2N_3O).C_6H_4.NO_2$, das aus Alkohol in gelben Nadeln kristallisiert. Schmelzp. 136°. In Äther und Ligroin wenig löslich. Es wird mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung zu *Amidomethylphenylosotriazol* vom Schmelzp. 68 bis 69° reduziert. — *Mononitromethylphenylosotriazol*, $H.CH_3.(C_2N_3).C_6H_4.NO_2$, wird erhalten durch Nitrieren des Osotriazols mit Salpetersäure, $D = 1{,}5$, und kristallisiert aus Alkohol in feinen, gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 133 bis 134°. Durch Reduktion mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung geht es in *Amidomethylphenylosotriazol* über, das aus verdünntem Alkohol in fast farblosen Nadeln kristallisiert und identisch ist mit dem aus der nitrierten Diazobase erhaltenen Produkt. Schmelzp. 69°. Mittels der Sandmeyerschen Reaktion läßt sich das Amidotriazol in

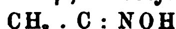
[1]) Ann. Chem. 262, 280; JB. f. 1891, S. 1113.

Methylchlorphenylosotriazol umwandeln. Letzteres ist identisch mit dem Körper, der aus der Diazolbase in ätherischer Lösung mittels Salzsäuregas, oder besser durch Erhitzen der Base mit konzentrierter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150° während drei Stunden erhalten wird. Siedep. 227° bei 729 mm Druck. Schmelzp. 45 bis 46°. Flüchtig mit Wasserdampf, unlöslich in Wasser, löslich in organischen Solventien. Die direkte Darstellung dieses Körpers aus *Methylglyoxal-p-chlorhydrazoxim*, gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 165 bis 166°, mittels Phosphorpentachlorid gelang nicht. Das Methylchlorphenylosotriazol läßt sich weder mit Chromsäure oxydieren, noch mit Jodwasserstoff und Phosphor reduzieren. Wird es jedoch mit verdünnter Salzsäure und Bichromat drei Stunden lang auf 150° im geschlossenen Rohr erhitzt, so entsteht *Bichlormethylphenylosotriazol*, das aus Alkohol in langen Nadeln kristallisiert vom Schmelzp. 117 bis 118°. Beim Erhitzen des Methylchlorphenylosotriazols mit gewöhnlicher Salpetersäure bildet sich *Methylchlornitrophenylosotriazol*, schwach gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 161 bis 162°. Mit Salpetersäure im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt, bleibt es unverändert, während das Dimethylchlornitrophenylosotriazol sein Chlor unter gleichen Bedingungen verliert. Beim Schütteln des Methylphenylosotriazols mit Bromwasser wird *Methylbromphenylosotriazol* erhalten, das aus Alkohol in glänzenden Nadeln kristallisiert, bei 64 bis 65° schmilzt und beim Erhitzen mit Brom in ein *Dibromderivat* übergeht, das aus Alkohol in glänzenden Blättchen kristallisiert. Schmelzp. 125 bis 126°. *Methyljodphenylosotriazol* entsteht in kleiner Menge, wie oben erwähnt, aus der Diazolbase und Jodwasserstoff, in weit besserer Ausbeute dagegen, wenn das Osotriazol mit Jod, Jodsäure und Wasser in berechneter Menge mehrere Tage auf 150° im geschlossenen Rohr erhitzt wird. Es ist mit Wasserdampf nicht flüchtig und kristallisiert aus Alkohol in weißen Nädelchen vom Schmelzp. 64 bis 65°. Löslich in kaltem Äther und Benzol, wenig löslich in Ligroin. Mit Salpetersäure, $D = 1{,}37$, läßt es sich nitrieren unter Bildung von *Methyljodnitrophenylosotriazol*, $H.CH_3(C_2N_3).C_6H_3.J.NO_2$, das aus Alkohol in langen, gelblichen Nadeln kristallisiert. Schmelzp. 145 bis 146°. Mit Salpetersäure, $D = 1{,}52$, behandelt, verliert es schon in der Kälte sein Halogen unter Bildung von Methylnitrophenylosotriazol. *Kb.*

Giacomo Ponzio. Oxydation der Hydrazoxime. IV. Mitteilung [1]). — In dieser Arbeit behandelt Verfasser die Oxydations-

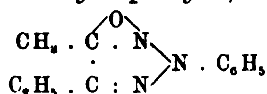
[1]) Gazz. chim. ital. 29, I, 349—357; vgl. auch die vorstehenden Ref.

produkte der beiden Hydrazoxime des Acetylpropionylketons, $CH_3.CO.CO.C_2H_5$. Auch hier verläuft die Reaktion in der früher mitgeteilten Weise. Aus β,α-Acetylpropionylhydrazoxim,





entsteht das *2-Methyl-3-äthyl-n-phenyl-1,2-oxypyrro-1,4-diazol*,

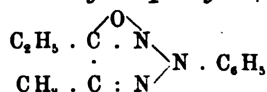


aus dem α,β-Acetylpropionylhydrazoxim,

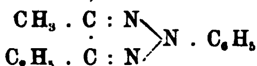




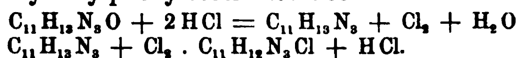
dagegen das *2-Äthyl-3-methyl-n-phenyl-1,2-oxypyrro-1,4-diazol*,



Beide Diazolbasen gehen bei der Reduktion in das gleiche Methyläthylphenylosotriazol über und liefern beide mit Salzsäure das gleiche Chlormethyläthylphenylosotriazol. *2-Methyl-3-äthyl-n-phenyl-1,2-oxypyrro-1,4-diazol* wurde dargestellt durch Behandlung des β,α-Hydrazoxims in Chloroformlösung mit gelbem Mercurioxyd. Der nach dem Abdestillieren des Chloroforms verbleibende Rückstand wurde mehrmals mit heißem Wasser extrahiert und die Lösung auf dem Wasserbade verdampft. Das Diazol bleibt als schwach gefärbtes Öl zurück, das allmählich erstarrt. Ausbeute 60 Proz. des Hydrazoxims. Es kristallisiert aus Petroläther in glänzenden, schwach gelben Prismen. Schmelzp. 43 bis 44°. Das durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base erhältliche *Chlorhydrat* bildet weiße Prismen. An der Luft verliert es allmählich Salzsäure und wird durch Wasser zersetzt. Bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure geht die Base in *Methyläthylphenylosotriazol*,



über, das sich als Flüssigkeit allmählich abscheidet. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure, $D = 1,2$, im geschlossenen Rohr acht Stunden lang auf 150° geht die Diazolbase zum Teil in das *Chlormethyläthylphenylosotriazol*, Schmelzp. 81°, zum größten Teil aber in Methyläthylphenylosotriazol über.



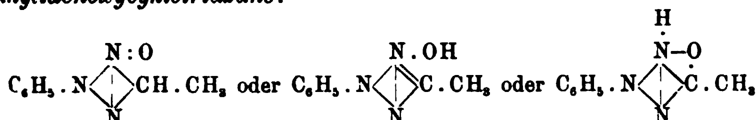
$$C_{11}H_{13}N_3O + 2HCl = C_{11}H_{13}N_3 + Cl_2 + H_2O$$
$$C_{11}H_{13}N_3 + Cl_2 . C_{11}H_{12}N_3Cl + HCl.$$

Diese Reaktion verläuft demnach in derselben Weise wie bei früheren Versuchen, indem sich zunächst das Osotriazol bildet, das alsdann durch das freie Halogen isoliert wird. Mit wachsendem Molekulargewicht der Diazolbase wird die Reaktion indessen unvollständiger. Das *2-Methyl-3-äthylnitrophenyl-1,2-oxypyrro-1,4-diazol* bildet sich beim Lösen der Base in konzentrierter Salpetersäure, $D = 1,52$, und kristallisiert aus Alkohol in gelblichen Blättchen. Schmelzp. 131°. Durch Zink und Salzsäure wird das Nitroderivat in alkoholischer Lösung zu *Methyläthylamidophenylosotriazol* reduziert. Schmelzp. 95 bis 96°. — *2-Äthyl-3-methyl-n-phenyl-1,2-oxypyrro-1,4-diazol* entsteht aus dem α,β-Acetylpropionylhydrazoxim. Da es flüssig ist, wurde es durch Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung als Chlorhydrat gefällt und aus letzterem mit Wasser abgeschieden. Es ist eine schwach gefärbte Flüssigkeit, spezifisch schwerer als Wasser, bei niederer Temperatur nicht fest werdend, nicht destillierbar, in Wasser etwas löslich, mit anderen Lösungsmitteln außer Ligroin mischbar, mit Wasserdampf nicht flüchtig. Durch Reduktion mit Zink und Salzsäure liefert es Methyläthylphenylosotriazol, das sich als Öl abscheidet. Mit konzentrierter Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 150° verhält es sich wie die erstere Diazolbase. Die Trennung des gebildeten Triazols nebst seinem Chlorderivat von unveränderter Base kann mit Wasserdampf bewirkt werden. Das *Nitroderivat* der Diazolbase kristallisiert in gelben Blättchen. Schmelzp. 156 bis 157°. Das hieraus erhältliche *Amidoderivat* schmilzt bei 95°. — Zum Schluß sind einige Derivate des Methyläthylphenylosotriazols beschrieben. Das *Methyläthylphenylosotriazol*, das schon v. Pechmann[1]) erwähnt, wird nach dem Verfahren des Verfassers in weit besserer Ausbeute erhalten. Entgegen den Angaben v. Pechmanns findet Verfasser den Siedepunkt bei 282 bis 283°. Es ist farblos und mit Wasserdampf flüchtig. Zum Unterschied seiner niederen Homologen gibt es kein Jodderivat. *Nitromethyläthylphenylosotriazol* kristallisiert aus Alkohol in langen, schwach gelben Nadeln, Schmelzp. 127 bis 128°, und *Amidomethyläthylphenylosotriazol* in Prismen, die sich leicht gelbrot färben. Schmelzp. 95 bis 96°. *Chlormethyläthylphenylosotriazol* entsteht, außer nach der oben erwähnten Methode, noch durch Behandlung der Triazolbase mit Chlorwasser bei schwachem Erwärmen. Feine, weiße Nadeln, Schmelzp. 81°. Mit Wasserdampf flüchtig. Durch Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure verliert es Chlor

[1]) Ann. Chem. 262, 312; JB. f. 1891, S. 1113.

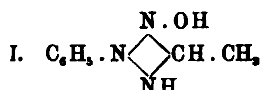
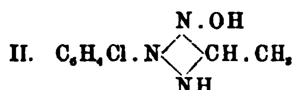
unter Bildung des bei 127° schmelzenden Nitroderivates. Mit gewöhnlicher Salpetersäure läßt es sich in *Chlornitromethyläthylphenylosotriazol* überführen. Schwach gelb gefärbte Prismen vom Schmelzp. 86 bis 87°. Beim Erhitzen mit konzentrierter Salpetersäure lagert es sich in das bei 127 bis 128° schmelzende Nitroderivat um. *Brommethyläthylphenylosotriazol* entsteht bei der Behandlung des Triazols mit Bromwasser und kristallisiert aus Alkohol in glänzenden, weißen Nadeln vom Schmelzp. 107 bis 108°. *Kb.*

Anhang. Triazanderivate. — Hugo Voswinkel. Über Derivate des Triazans[1]). — Erwärmt man eine alkoholische Lösung von Nitrosophenylhydrazin mit einer wässerigen Lösung von Aldehydammoniak einige Minuten auf dem Wasserbade, so scheidet sich nach Abdunsten des Alkohols ein in derben, rotbraunen Prismen kristallisierender Körper ab, welcher die Konstitution eines *Phenyläthylidenoxycyklotriazans:*



besitzt. Die neue Substanz entsteht nach der Gleichung $C_6H_5.N(NO).NH_2 + CH_3.CH(NH_2).OH = C_8H_9ON_3 + NH_3 + H_2O$; sie kristallisiert aus verdünntem Alkohol in langen, orangefarbenen Nadeln, ist in heißem Wasser, in organischen Lösungsmitteln und in verdünnten Alkalien löslich, unzersetzt destillierbar und schmilzt bei 116°. *Phenylmethyloxycyklomethylentriazan*, $C_8H_{11}ON_3$ (Formel I), bildet sich beim Behandeln der ammoniakalischen Lösung des Phenyläthylidenoxycyklotriazans mit Schwefelwasserstoff in der Wärme; es löst sich in stark verdünnter Salzsäure, in Alkohol und in Benzol, ist in Wasser und Äther unlöslich und kristallisiert in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 130°; es wird leicht in die Muttersubstanz zurückverwandelt und liefert ein Chlorhydrat, $C_8H_{11}ON_3.HCl$ (derbe, farblose Prismen), vom Schmelzp. 174°. *Chlorphenylmethyloxycyklomethylentriazan*, $C_8H_{10}ON_3Cl$ (Formel II), bildet sich bei der Einwirkung von konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1,19) auf das ursprüngliche Kondensationsprodukt; es kristallisiert in feinen, silberweißen Nädelchen vom Schmelzp. 131°, löst sich leicht in verdünnten Säuren und in organischen Lösungsmitteln und ist in Wasser unlöslich.

[1]) Ber. 32, 2481—2492; vergl. auch daselbst, S. 2770.

Das Chlorhydrat, $C_8H_{11}ON_3Cl_2$, bildet Nadeln vom Schmelzp. 174°. Wird die chlorhaltige Base mit Wasser gekocht, so löst sie sich auf, die Lösung wird stark alkalisch und scheidet beim Erkalten das *Chlorphenyläthylidenoxycyklotriazan*, $C_8H_8ON_3Cl$, ab. Letzterer Körper kristallisiert aus verdünntem Alkohol in langen, dunkelorangefarbenen Nadeln vom Schmelzp. 189°, ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol, verdünnten Alkalien, fast unlöslich in Wasser und läßt sich durch Reduktion in die Muttersubstanz zurückverwandeln. Mit Bromwasserstoffsäure erhält man aus dem Kondensationsprodukt zwei den Chlorprodukten ganz analoge bromhaltige Substanzen: $C_8H_{10}ON_3Br$, vom Schmelzp. 128°, und $C_8H_9ON_3Br$, vom Schmelzp. 195°. *Phenylmethylcyklomethylentriazan:*



Das Chlorhydrat, $C_8H_{11}N_3 . HCl + H_2O$, entsteht aus dem Phenylmethyloxycyklomethenyltriazan durch Reduktion mittels Zinnchlorür und bildet seideglänzende, feine Nadeln; Schmelzp. 140°; wasserfrei 205°. Die freie Base stellt ein zersetzliches Öl von stark basischen Eigenschaften dar. *Phenyläthyltriazan*, $C_6H_5 . N(NH_2) . NH . CH_2 . CH_3$. Das Chlorhydrat, $C_8H_{13}N_3 . HCl$ (farblose Nadeln vom Schmelzp. 185°), entsteht durch Reduktion des Phenylmethyloxycyklomethylentriazans mit Zinnchlorür und Salzsäure. Die freie Base stellt ein leicht zersetzliches Öl von stark basischen Eigenschaften dar und gibt mit Benzaldehyd ein in gelblichen Nädelchen kristallisierendes Kondensationsprodukt vom Schmelzp. 163°. *Phenyltriazanchlorhydrat*, $C_6H_5 . N(NH_2)_2 . HCl$ (?), wurde gelegentlich aus dem durch weitere Einwirkung von Schwefelammonium auf das ursprüngliche Kondensationsprodukt erhaltenen Basengemisch durch Einwirkung von Salzsäure isoliert und kristallisiert in weißen Nadeln vom Schmelzp. 220°. *Phenyläthenyloxycyklotriazannatrium*, $C_8H_8ON_3Na$, wird aus dem ursprünglichen Kondensationsprodukt mittels Natronlauge erhalten und bildet kleine, hellgelbe Nädelchen, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in Äther und Benzol unlöslich sind. *Phenyläthylidenoxymethylcyklotriazan*, $C_9H_{11}ON_3$, entsteht durch Erwärmen des obigen Natriumsalzes mit Jodmethyl in wässeriger Lösung am Rückflußkühler; es bildet dunkel orangefarbene Nädelchen vom Schmelzp.

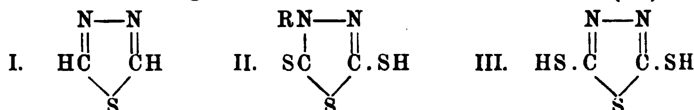
90° und ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser. *Phenyldimethylcyklomethylentriazan*, $C_9H_{13}N_3$, entsteht durch Reduktion des obigen Methyläthers mit Zinnchlorür in alkoholischer Lösung und bildet ein farbloses, leicht zersetzliches Öl. Das Chlorhydrat, $C_9H_{13}N_3 . HCl$, kristallisiert aus absolutem Alkohol in Nädelchen vom Schmelzp. 281°. — *p-Tolylnitrosohydrazin*, $CH_3 . C_6H_4 . N(NO) . NH_2$, aus p-Tolylhydrazinchlorhydrat und Natriumnitrit erhalten, kristallisiert aus kaltem Alkohol oder aus Benzol-Ligroin in feinen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 74°, ist leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und Ligroin und färbt sich schnell braun. Aus Tolylnitrosohydrazin und Aldehydammoniak erhält man das *p-Tolyläthylidenoxycyklotriazan* $C_9H_{11}ON_3$, welches aus verdünntem Alkohol in langen, hell orangefarbenen Nadeln vom Schmelzp. 135° kristallisiert, in verdünnten Alkalien löslich, in Wasser unlöslich ist. Wird die Lösung des Triazans in wässerigem, 10proz. Ammoniak mit Schwefelwasserstoff in der Wärme behandelt, so entsteht das *p-Tolylmethyloxycyklomethylentriazan*, $C_9H_{13}ON_3$, welches silberweiße Blättchen vom Schmelzp. 122° bildet, in Wasser unlöslich, in organischen Lösungsmitteln löslich ist. *Min.*

Thiodiazolgruppen.

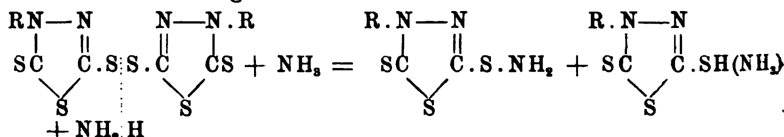
M. Busch. Untersuchungen in der Biazolreihe [1]). — *Biazole aus Carbazinsäuren.* Verfasser hat schon früher [2]) über Untersuchungen berichtet, die, ausgehend von der Phenyldithiocarbazinsäure, zu Verbindungen der Biazolreihe führten. In der vorliegenden Abhandlung berichtet Verfasser im Zusammenhang über die Ergebnisse, die er in Ergänzung und Ausdehnung der früheren Untersuchungen im Verein mit einigen Mitarbeitern gewonnen hat. Die *Dithiocarbazinsäuren*, R.NH.NH.CS.SH, entstehen leicht bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf primäre Hydrazine in Form der Hydrazinsalze. In Freiheit gesetzt, zerfallen sie sehr leicht in ihre Komponenten. Die aus den Kaliumsalzen erhaltenen Ester, R.NH.NH.CS.SR, kristallisieren leicht und sind im Vergleich zu den Säuren ziemlich beständiger Natur. Diese Verbindungen, die Kaliumsalze, wie die Ester, reagieren sehr leicht mit Schwefelkohlenstoff, Phosgen, Aldehyden und teilweise

[1]) J. pr. Chem. [2] 60, 25—40 und 187—243; vergl. auch die folgenden Referate. — [2]) Ber. 27, 2507; 28, 2635; 29, 2127; JB. f. 1894, S. 2010; f. 1895, S. 2315; f. 1896, S. 1715.

auch mit Ketonen immer in der tautomeren Form R.NH.N:C(SH).SR' unter Bildung von ringförmigen Verbindungen und Eliminierung von H_2S bezw. HCl oder H_2O. Die resultierenden Körper sind als Derivate des *Thiobiazols* (I) zu betrachten. Läßt man Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von alkoholischem Kali auf die Hydrazine oder auf die Kaliumsalze der Dithiocarbazinsäuren einwirken, so erhält man Mercaptoverbindungen monalkylierter Dithiobiazolone, *Dithiobiazolonthiole* (II). Aus dem Hydrazin selbst erhält man bei obiger Reaktion das *Thiobiazoldithiol* (III).



Die Dithiobiazolonthiole gehen durch Oxydation in die entsprechenden *Disulfide* über: $2R.C_2N_2S_2.SH + O = R.C_2N_2S_2.S.S.C_2N_2S_2R + H_2O$. Die Disulfide reagieren mit Ammoniak nach der Gleichung:



unter Bildung von Ammoniummercaptiden und α-Biazolonhydrosulfaminen, $R.C_2N_2S_2.S.NH_2$. Bei Anwendung von aliphatischen, primären oder sekundären Aminen entstehen in analoger Weise β-substituierte Biazolonhydrosulfamine, $R.C_2N_2S_2.S.NHR$. Diese Hydrosulfamine sind sehr unbeständig, sie geben mit aliphatischen Aldehyden in der Kälte ölige Produkte, in alkoholischer Lösung werden sie unter dem Einflusse des Aldehyds gespalten. Beim gelinden Erwärmen mit aromatischen Aldehyden reagieren die Hydrosulfamine nach der Gleichung: $R.C_2N_2S_2.S.NH_2 + OCH.R = R.C_2N_2S_2.S.N{:}CH.R + H_2O$ unter Bildung von *Aldosulfinen*, die weit beständiger als die Hydrosulfamine sind und bei der Spaltung mit alkoholischer Salzsäure die Imide der aromatischen Aldehyde *(Aldine)* liefern: $2R.C_2N_2S_2.S.N{:}CHR + 2HCl + H_2 = R.C_2N_2S_2.S.S.S_2N_2C_2R + 2R.CH{:}NH(HCl)$. Die Aldinchlorhydrate zerfallen bei Gegenwart von Wasser in Aldehyd und Salmiak, analog mit Alkohol in Acetat und Salmiak; mit Phenylhydrazin bilden sie Hydrazone, mit Anilin Benzylidenverbindungen. Bei der Einwirkung von aromatischen Aminen auf die Biazolondisulfide, BzS.SBz(Bz = Biazolonrest $RC_2N_2S_2$–), bilden sich zunächst Arrylhydrosulfamine, welche durch den Ein-

tritt eines sekundären Prozesses eine Umlagerung in Aminoarrylsulfide erfahren:

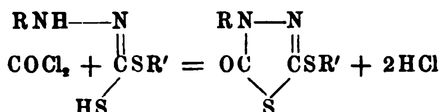


I. $BzS.S.Bz + 2\,C_6H_5.NH_2 = Bz.S.NH.C_6H_5 + BzSH(NH_2C_6H_5)$,

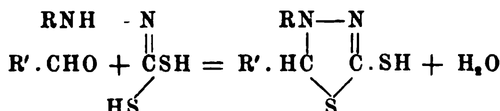


II. $BzS.NHC_6H_5 = BzS.C_6H_4.NH_2$.

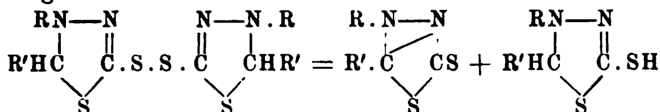
In diesen Derivaten befindet sich die Aminogruppe in para-Stellung zum Biazolonrest. — In ähnlicher Weise wie Schwefelkohlenstoff reagiert auch Phosgen mit den Dithiocarbazinsäuren wie mit deren Estern unter Bildung von *Thiobiazolonthiolen* bezw. deren Äthern:



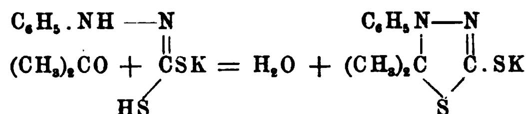
Durch Kondensation der Dithiocarbazinsäuren mit Aldehyden erhält man Derivate des zweifach hydrierten Thiobiazols nach der Gleichung:



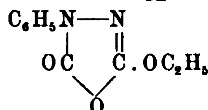
Diese Synthese ist mit aliphatischen und aromatischen Aldehyden durchzuführen; bei Anwendung der Dithiocarbazinsäureäther erhält man natürlich Äther der Thiobiazolinthiole. Diese Thiobiazolinthiole geben mit Eisenchlorid direkt orangefarbene Niederschläge (Disulfidbildung), bei den Biazolonthiolen tritt dagegen zunächst vorübergehend Schwarzfärbung ein, die bald in Hellgelb umschlägt. Die Thiobiazolinthiole zerfallen beim Erwärmen mit Alkalien in die Komponenten Aldehyd und Carbazinsäure. Die *Thiobiazolindisulfide* erfahren bei der Schmelztemperatur, bei längerem Stehen oder Erwärmen gewisser Lösungen eine Spaltung nach der Gleichung:



Neben den ursprünglichen Mercaptanen entstehen Derivate des *Isodithiobiazolons*, welche sich auch direkt aus den Dithiocarbazinsäuren und gewissen Säurechloriden (z. B. Benzoylchlorid) aufbauen lassen. Die Dithiocarbazinsäuren reagieren auch mit den Ketonen, jedoch nur mit den niederen Gliedern der aliphatischen Reihe. Aus Aceton und phenyldithiocarbazinsaurem Kalium entsteht *Phenyldimethylthiobiazolinthiol:*



Die Ester der Dithiocarbazinsäuren lassen sich nicht mit den Ketonen kondensieren. Die mit den genannten Ketonen erhaltenen Kondensationsprodukte sind sehr unbeständig und zerfallen leicht in die Komponenten. Es gelang nicht, aus den Carbazinsäuren RNH.NH.COOH, und Thiocarbazinsäuren, RNH.NH.COSH, Biazolderivate zu erhalten. Aus dem Phenylcarbazinsäureester und Phosgen entsteht nach der Gleichung: $C_6H_5.NH.NH.CO_2C_2H_5 + COCl_2 = C_6H_5.N(COCl).NH.CO_2C_2H_5 + HCl$, das Chlorid des Phenylhydrazin-$\alpha\beta$-dicarbonsäureäthylesters, welches leicht unter Verlust von Salzsäure in das *Äthoxyphenylbiazolon*,



übergeht. Thiophosgen reagiert analog. *Min.*

E. Ziegele. Über Thiobiazoldithiol [1]). — Das bereits früher [2]) beschriebene *Thiobiazoldithiol* gibt beim Behandeln mit Jodmethyl und alkoholischem Kali einen *Dimethyläther*, $C_4H_6N_2S_3$, welcher in den gebräuchlichen Solventien leicht löslich ist und aus Benzol in langen Nadeln vom Schmelzp. 136° kristallisiert. Das Thiobiazoldithiol geht beim Behandeln mit Jod in alkoholischer Lösung in ein *Disulfid*, $C_4H_2N_4S_6$, über, welches sich aus Methylalkohol auf Zusatz von Wasser und einigen Tropfen Salzsäure in citronengelben, glänzenden Kristallen (mikroskopische Tafeln) vom Schmelzp. 175° abscheidet. Bei der Oxydation des Dithiols mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung entsteht ein *Polysulfid*, $C_2N_2S_3$, welches ein weißes, in allen indifferenten Lösungsmitteln unlösliches Pulver bildet und bei 207° schmilzt. Das Disulfid gibt ein Kaliumsalz, $C_4N_4S_6K_2$ (citronengelbe, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln), vom Schmelzp. 205° und einen *Dibenzyläther*, $C_{18}H_{14}N_4S_6$, welcher aus verdünntem Alkohol in weißen Nadeln vom Schmelzp. 109° kristallisiert. Durch Oxydation des Kaliummercaptids mit Kaliumpermanganat in wässeriger Lösung erhält man das *thiobiazoldisulfonsaure Kalium*, $C_2N_2(SO_3K)_2$, welches aus Wasser in glasglänzenden Säulen kristallisiert, in

[1]) J. pr. Chem. [2] **60**, 40—51; vgl. auch vorstehendes Referat. — [2]) Ber. **27**, 2518; JB. f. 1894, S. 2010.

Alkohol unlöslich ist und beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure unter Rückfluß in das *Kaliumsalz der Oxythiobiazolsulfonsäure*, $C_2N_2S(OH).SO_3K$ (farblose, in Wasser leicht lösliche Kristalle), übergeht. Beim gelinden Erwärmen des Benzyläthers des Disulfids mit alkoholischem Ammoniak bildet sich der *Monobenzyläther des Thiobiazoldithiols*, $C_2N_2S(SH).S.CH_2.C_6H_5$ (farblose Nadeln aus verdünntem Alkohol), vom Schmelzp. 131°. Erwärmt man das Disulfid oder das Polysulfid des Thiobiazoldithiols mit Anilin, so entsteht neben dem Thiobiazoldithiol vom Schmelzp. 168° das *Mercaptothiobiazolaminophenylsulfid (Aminobenzol-thio-thiobiazolthiol)*, $C_2N_2S(SH).S.C_6H_4.NH_2$. Diese Base kristallisiert aus 50 proz. Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 187°, löst sich leicht in Alkohol, Äther und heißem Wasser, schwer in Chloroform und Benzol und bildet mit starken Basen, wie mit Mineralsäuren, Salze. Beim Erhitzen mit Chloroform und alkoholischem Kali tritt Isonitrilgeruch auf, salpetrige Säure liefert eine Diazoverbindung. Das Chlorhydrat, $C_8H_7N_3S_3.HCl$, bildet farblose Nadeln vom Schmelzp. 206°, löst sich leicht in Alkohol und dissoziiert beim Erwärmen mit Wasser. Das Silbersalz, $C_8H_6N_3S_3Ag$, bildet einen hellgelben Niederschlag. Das aus der Base und salpetriger Säure erhaltene Diazochlorid bildet schwefelgelbe, mikroskopische Nadeln, schmilzt bei 133° unter Aufschäumen und geht beim Behandeln mit alkalischer β-Naphtollösung in die *Azoverbindung*, $C_{18}H_{12}ON_4S_3$, über. Letztere kristallisiert aus Chloroformalkohol in kugeligen Aggregaten vom Schmelzp. 222° und färbt Seide mit einem schönen, gelbstichigen Rot. *Min.*

E. Ziegele. Über Methyldithiobiazolonthiol [1]). — Das *Methyldithiobiazolonthiol*, $C_3H_4N_2S_3$, bildet sich beim Erwärmen von Methylhydrazinsulfat mit Schwefelkohlenstoff und alkoholischem Kali auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Feine, farblose Nadeln vom Schmelzp. 69°. Das Kaliumsalz, $C_3H_3N_2S_2.SK$, bildet feine, weiße Nädelchen und gibt in wässeriger Lösung mit den Salzen der Schwermetalle gefärbte Niederschläge. Der *Methyläther (Methyldithiobiazolonthiomethan)*, $C_4H_6N_2S_3$, aus dem Kaliumsalze und Jodmethyl dargestellt, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in flachen Nadeln vom Schmelzp. 88°, ist in den meisten Solventien leicht löslich und gibt in Schwefelkohlenstofflösung mit Brom ein *Dibromid*, $C_4H_6N_2S_3Br_2$, welches dunkle, orangegelbe Nadeln vom Schmelzp. 124° bildet. Der *Benzoylester*, $C_{10}H_8O_2NS_3$, entsteht beim Behandeln des Mercaptans mit Benzoylchlorid in

[1]) J. pr. Chem. [2] 60, 51—55.

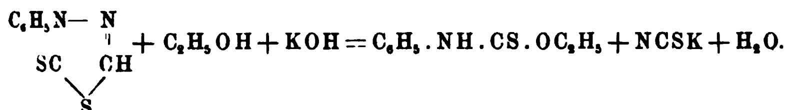
alkoholischer Lösung, bildet feine, verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 157° und löst sich leicht in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Das *Disulfid* (nach der Genfer Nomenklatur *Methyldithiobiazolondithiomethyldithiobiazolon*), $C_6H_6N_4S_6$, entsteht durch Oxydation des Methyldithiobiazolonthiols mit Eisenchlorid und scheidet sich aus Chloroform auf Zusatz von Alkohol in glänzenden, flachen, gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 141° aus. Läßt man in die wässerige Lösung des Kaliummercaptids unter Kühlung eine etwa 1 proz. Kaliumpermanganatlösung einfließen, so erhält man das *Kaliumsalz der Methyldithiobiazolonsulfonsäure*, $C_3H_3N_2S_2 . SO_3K$, in feinen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nädelchen.

Min.

N. Stramer. Über Phenyldithiobiazolonthiol[1]). — Wird das Kaliumsalz des Phenyldithiobiazolonthiols mit Jodäthyl in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, so entsteht das *Phenyldithiobiazolonthioäthan*, $C_6H_5 . C_2N_2S_2 . SC_2H_5$, welches aus Alkohol in großen, silberglänzenden Blättern vom Schmelzp. 66° kristallisiert. Das Sulfid gibt mit Jod in ätherischer Lösung ein *Additionsprodukt*, $C_{10}H_{10}N_2S_3J_2$ (dunkelrote Prismen aus Benzol), vom Schmelzp. 123°, mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung ein *Bromadditionsprodukt* (orangerote, seideglänzende Nadeln) vom Schmelzp. 131°. Die *Äthylenverbindung*, $C_8H_5N_2S_2 . S . CH_2 . CH_2 . S . C_8H_5N_2S_2$, aus dem Kaliumsalz und Äthylenbromid gewonnen, bildet wasserhelle, derbe Kristalle vom Schmelzp. 145° und ist leicht löslich in siedendem Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol, Äther, Essigäther. Das *Benzylsulfid*, $C_8H_5N_2S_2 . S . C_7H_7$, aus Kaliumsalz und Benzylchlorid erhalten, scheidet sich aus Alkohol in gelblichen, derben Kristallen vom Schmelzp. 93° aus. Aus dem Kaliummercaptid und Benzoylchlorid erhält man die *Benzoylverbindung*, $C_8H_5N_2S_2 . S . CO . C_6H_5$, welche aus Chloroformalkohol in glänzenden, weißen Nadeln vom Schmelzp. 154° kristallisiert. Durch Reduktion des Phenyldithiobiazolonthiols mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung entsteht das schon bekannte *Phenylthiobiazolinthiol*, $C_8H_8N_2S_2$, vom Schmelzp. 112°. Durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf das Kaliummercaptid entsteht ein gelbes, sehr zersetzliches *Diazosulfid* von der Formel $C_8H_5N_2S_2 . S . N : N . C_6H_5$, welches in Äther, Benzol und Alkohol leicht löslich ist und beim Trocknen an der Luft verpufft. Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Disulfid des Phenyldithiobiazolon-

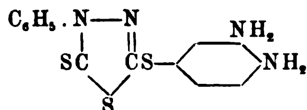
[1]) J. pr. Chem. [2] 60, 187—191; vergl. auch Ber. 27, 2510; JB. f. 1894, S. 2010; Ber. 28, 2638; JB. f. 1895, S. 2315.

thiols entsteht intermediär die Sulfinsäure, $C_8H_5N_2S_2.SO_2H$, welche unter dem Einfluß des Alkalis sofort nach der Gleichung: $C_8H_5N_2S_2.SO_2K + KOH = C_6H_5.C_2N_2S_2H + K_2SO_3$ gespalten wird. Es gelang aber nicht, das erste Spaltungsprodukt, das Phenyldithiobiazolon, als solches zu fassen, dasselbe zerfällt vielmehr unter den Bedingungen der Reaktion selbst wieder unter Sprengung des Biazolringes nach der Gleichung:



Das bei der Spaltung entstehende *Phenylthiourethan*, $C_6H_5.NH.CS.OC_2H_5$, ist in den gebräuchlichen organischen Solventien leicht löslich, löst sich in verdünnter Natronlauge bei schwachem Erwärmen und wird durch Essigsäure wieder als weißer Niederschlag gefällt. Aus niedrig siedendem Ligroin (sog. Gasolin) kristallisiert der Körper in wasserhellen, derben Nadeln oder Prismen vom Schmelzp. 72 bis 73°. *Min.*

Jos. Wolff. Einwirkung von Aminobasen auf Phenyldithiobiazolondisulfid [1]). — Durch Kochen des Disulfids (1 Mol.) mit o-Phenylendiamin (2 Mol.) in alkoholischer Lösung unter Rückfluß entsteht das *Phenyldithiobiazolon-thio-o-diaminobenzol*,

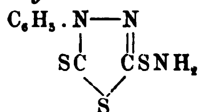


welches sich aus Benzol in derben Kriställchen vom Schmelzp. 159 bis 160° abscheidet und mit salpetriger Säure eine *Azimidoverbindung*, $C_{14}H_9N_5S_3$ (feine Nädelchen aus Alkohol oder Eisessig), vom Schmelzp. 186 bis 187° liefert. Als Nebenprodukt der Reaktion zwischen dem Disulfid und dem o-Diamin entsteht das *Mercaptid des o-Phenylendiamins*, welches lange, rosafarbene Nadeln vom Schmelzp. 180° bildet. Aus dem Disulfid und m-Phenylendiamin erhält man das *Biazolon-thio-m-diaminobenzol*, $C_{14}H_{12}N_4S_3$, welches aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 164 bis 165° kristallisiert, sich an der Luft gelb färbt, in Äther, Benzol und Alkohol schwer, in Chloroform leicht löslich ist. Das Chlorhydrat der Base bildet gelbe Nädelchen. Mit salpetriger Säure entsteht ein chrysoidinartiger *Körper*, $C_{28}H_{21}N_9S_6$,

[1]) J. pr. Chem. [2] 60, 192—196; vergl. auch Ber. 29, 2140; JB. f. 1896, S. 1715.

von der Konstitution: Bz.S.$C_6H_3(NH_2)$.N:N.$C_6H_2(NH_2)_2$.S.Bz, welcher sich aus Alkohol, Eisessig oder Benzol in mikrokristallinischer Form ausscheidet und unscharf bei 156 bis 157° schmilzt. p-Phenylendiamin wirkt auch bei mehrstündigem Erhitzen nicht auf das Disulfid ein. Aus dem Disulfid und α-Naphtylamin erhält man das *Phenyldithiobiazolon-thio-α-aminonaphtalin*, $C_{18}H_{13}N_3S_3$ (weiße Nadeln aus Alkohol oder aus Chloroformalkohol), vom Schmelzp. 132 bis 133°. Das Chlorhydrat, $C_{18}H_{13}N_3S_3$.HCl, bildet farblose Nädelchen. Mit salpetriger Säure entsteht eine Diazoverbindung, welche, mit β-Naphtol gekuppelt, einen bordeauxroten, aus Eisessig und Benzol in feinen Nädelchen kristallisierenden Azofarbstoff vom Schmelzp. 221 bis 222° liefert. Das mittels β-Naphtylamin erhaltene *Phenyldithiobiazolon-thio-β-amino-naphtalin*, $C_{18}H_{13}N_3S_3$, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 152° und löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln beim Erwärmen leicht. Das Chlorhydrat bildet gelbliche Täfelchen. Mit salpetriger Säure entsteht eine Diazoverbindung, welche mit β-Naphtol einen aus Chloroformalkohol in atlasglänzenden, zinnoberroten Nädelchen kristallisierenden *Azofarbstoff*, $C_{28}H_{18}ON_4S_3$, vom Schmelzp. 199 bis 200° liefert. Es gelang nicht, das Disulfid mit Diphenylamin in Reaktion zu bringen. *Min.*

Jos. Wolff. Über die Kondensationsprodukte des Phenyldithiobiazolonhydrosulfamins mit Aldehyden und Ketonen [1]. — Das aus Phenyldithiobiazolondisulfid und alkoholischem Ammoniak früher [2]) dargestellte *Phenyldithiobiazolonhydrosulfamin*,



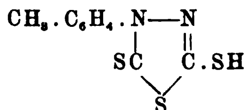
reagiert unter lebhafter Wärmeentwickelung mit den aliphatischen Aldehyden (Formaldehyd, Acetaldehyd, Önanthol); es gelang aber nicht, aus den öligen Kondensationsprodukten einheitliche Körper zu isolieren. *Phenyldithiobiazolonfuralsulfin*, $C_8H_5N_2S_2$.SN:CH.C_4H_3O, aus dem Hydrosulfamin und Furol bei 80° dargestellt, kristallisiert aus Chloroformalkohol in fast farblosen Nädelchen vom Schmelzp. 152° und ist schwer löslich in Äther und Alkohol. *Furaldimchlorhydrat*, C_4H_3O.CH:NH(HCl), entsteht durch Versetzen einer benzolisch-ätherischen Lösung des Furalsulfins mit alkoholischer

[1]) J. pr. Chem. [2] 60, 197—205. — [2]) Ber. 29, 2133; JB. f. 1896, S. 1715.

Salzsäure und bildet farblose, gefiederte Nädelchen vom Schmelzp. 52°. Das Salz scheint auch aus Furfuramid unter der Einwirkung von Salzsäure und Alkohol zu entstehen; durch Wasser wird es momentan in Furol und Salmiak zerlegt, mit Phenylhydrazin gibt es das Hydrazon des Furols. *m-Nitrobenzalsulfim*, $C_{15}H_{10}O_2N_4S_3$, aus dem Hydrosulfamin und m-Nitrobenzaldehyd, bildet feine Nädelchen vom Schmelzp. 173 bis 174° und ist in Chloroform und Benzol löslich. Durch Spaltung mittels Salzsäure bei 50° entsteht das *m-Nitrobenzaldimchlorhydrat*, $NO_2.C_6H_4.CH:NH(ClH)$, welches feine, farblose Nädelchen vom Schmelzp. 249 bis 250° bildet. *p-Methoxybenzalsulfim*, $C_{16}H_{13}ON_3S_3$, aus Anisaldehyd, kristallisiert aus Chloroformalkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 145 bis 146°. *p-Methoxybenzaldimchlorhydrat*, $CH_3O.C_6H_4.CH:NH(ClH)$, bildet feine, farblose Nädelchen vom Schmelzp. 175 bis 176°. *Piperonalsulfim*, $C_{16}H_{11}O_2N_3S_3$, kristallisiert aus Chloroformalkohol in feinen Nädelchen, aus Benzol in seideglänzenden, farblosen Nadeln und schmilzt bei 183 bis 184° unter Zersetzung. *Piperonaldimchlorhydrat*, $C_8H_7O_2N.HCl$, bildet farblose Nädelchen und schmilzt unscharf bei 229 bis 230°. Aceton vereinigt sich begierig mit dem Hydrosulfamin; das erwartete Ketosulfim entsteht aber nicht. Bei der Reaktion entstehen neben Ammoniak zwei verschiedene Produkte, ein hochschmelzendes (A) von der Formel $\begin{matrix}Bz.S.NH\\Bz.S\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ und ein niedrig schmelzendes (B) von der Formel $BzS.CH_2.CO.CH_3$. Die Reaktion verläuft im Sinne der Gleichung: $3\,BzS.NH_2 + 2\,CH_3.CO.CH_3 + H_2 = H_2O + 2\,NH_3 + BzS.CH_2.CO.CH_3 + BzS.NH.C(SBz)(CH_3)_2$; der zur Reaktion erforderliche Wasserstoff wird dem Aceton entnommen. Der *Körper A*, $C_{19}H_{17}N_5S_6$, ist in den gewöhnlichen Solventien sehr schwer löslich, nur von Chloroform, Xylol, Amylalkohol und Eisessig wird er bei Siedetemperatur in größerer Menge aufgenommen. Aus Chloroform kristallisiert er in wasserhellen, glasglänzenden, kleinen Prismen, die bei 186 bis 187° unter Zersetzung schmelzen; durch Kochen mit Salzsäure oder Natronlauge wird das Produkt nicht verändert. Die *Verbindung B (Phenyldithiobiazolonthioaceton)*, $C_{11}H_{10}ON_2S_3$, ist im Gegensatz zu *A* in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in gelblichen Nädelchen vom Schmelzp. 98 bis 99° und ist gegen Säuren und Basen indifferent. Die Reaktion zwischen Methyläthylketon und dem Hydrosulfamin verläuft nach der Gleichung: $2\,Bz.S.NH_2 + CH_3.CO.C_2H_5 + 4\,H = (BzS):C(CH_3)(C_2H_5) + 2\,NH_3 + H_2O$. Das entstandene

Biazolonmercaptol des Methyläthylketons, $C_{20}H_{18}N_4S_6$, stellt ein gelbliches, aromatisch riechendes Öl dar. Mit Methylpropylketon gibt das Hydrosulfamin ebenfalls ein öliges, gelbes Produkt. Mit Acetophenon entsteht ein *Körper*, $C_{24}H_{19}N_5S_6$, welcher aus Chloroformalkohol in derben Prismen kristallisiert und bei 158 bis 159° schmilzt. *Min.*

H. von Baur-Breitenfeld. Über Paratolyldithiobiazolonthiol[1]). — Das *p-Tolyldithiobiazolonthiol:*

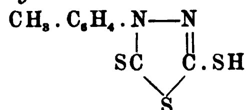


entsteht als Kaliumsalz beim Erhitzen von p-Tolylhydrazin mit Schwefelkohlenstoff und alkoholischem Kali auf dem Wasserbade unter Rückfluß. Das freie Biazolonthiol scheidet sich aus Äther auf Zusatz von Gasolin in schwach gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 155° aus und färbt sich rasch gelb, durch Oxydation zum Disulfid. Das Kaliumsalz, $C_9H_7N_2S_3K$, kristallisiert aus Alkohol in fast weißen Nadeln; das Baryumsalz, $(C_9H_7N_2S_3)_2Ba$, bildet weiße, glänzende Nadeln. Die *Benzoylverbindung*, $C_9H_7N_2S_3.COC_6H_5$, bildet feine, weiße Nädelchen vom Schmelzp. 100°, die *Acetylverbindung* gelbliche, lange, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 158°, das *Methylsulfid*, $C_9H_7N_2S_3.CH_3$, weiße Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzp. 115 bis 116°. *p-Tolyldithiobiazolondisulfid*, $C_9H_7N_2S_2.S.S.C_9H_7N_2S_2$, entsteht aus dem Mercaptan durch Oxydation mit Eisenchlorid und kristallisiert aus Chloroform-Alkohol in feinen, gelben Nädelchen, aus Benzol-Alkohol in orangegelben, klaren Prismen vom Schmelzp. 139 bis 140°; an der Luft färbt es sich rubinrot. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht aus dem Kaliummercaptid das *p-tolyldithiobiazolonsulfonsaure Kalium*, $C_9H_7N_2S_2.SO_3K$, welches lange, farblose Nadeln bildet und sich in Alkohol und in Wasser leicht löst. Das in Wasser schwerer lösliche Baryumsalz, $(C_9H_7N_2S_2.SO_3)_2Ba$, bildet glänzende, weiße Blättchen oder lange Nadeln. Die freie *Sulfonsäure*, $C_9H_7N_3S_2.SO_3H$, ist sehr hygroskopisch und scheidet sich aus Alkohol-Gasolin bei Anwendung einer Kältemischung in feinen, glänzenden Nadeln ab. Das Natriumsalz der Sulfosäure bildet weiße Nadeln. *p-Tolyldithiobiazolonhydrosulfamin*, $C_9H_7N_2S_2.S.NH_2$, bildet sich beim Erwärmen des p-Tolyldithiobiazolondisulfids mit alkoholischem

[1]) J. pr. Chem. [2] 60, 206—212.

Ammoniak, löst sich ziemlich leicht in Chloroform, Äther, Alkohol und Benzol und kristallisiert in feinen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 150°; bei der Einwirkung von Mineralsäuren zerfällt das Amin momentan in Disulfid und Ammoniak. *p-Tolyldithiobiazolonäthylhydrosulfamin*, $C_9H_7N_2S_2.S.NH.C_2H_5$, aus dem Disulfid und Äthylamin, kristallisiert aus Benzol in weißen, dünnen Nadeln vom Schmelzp. 118 bis 119°. *p-Tolyldithiobiazolondimethylhydrosulfamin*, $C_9H_7N_2S_2.S.N(CH_3)_2$, aus Disulfid und Dimethylamin, bildet feine, weiße Nadeln vom Schmelzp. 85°. Mit Diamylamin gibt das Disulfid kein Hydrosulfamin, sondern wird zum Sulfhydrat reduziert. *p-Tolyldithiobiazolonthioparaaminobenzol*, $C_9H_7N_2S_2.S\langle\rangle NH_2$, aus Disulfid und Anilin, scheidet sich aus Alkohol in glänzenden, derben Kristallen vom Schmelzp. 173° aus und ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol und Äther. Die Base wird durch salpetrige Säure diazotiert; die Diazoverbindung gibt mit β-Naphtol einen intensiv roten Azofarbstoff. Das Chlorhydrat, $C_{15}H_{13}N_3S_3.HCl$, bildet weiße, glänzende Nadeln; das Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{13}N_3S_3.HCl)PtCl_4$, ist ein orangefarbenes, mikrokristallinisches Pulver. *p-Tolyldithiolbiazolonthiomethylaminobenzol*, $C_9H_7N_2S_2.S.C_6H_4.NH.CH_3$, aus dem Disulfid und Monomethylanilin, kristallisiert aus Alkohol in weißen Nadeln vom Schmelzp. 184°; löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig, schwer in Alkohol, Äther und Essigäther. Das *Nitrosamin*, $C_{16}H_{14}ON_4S_3$, bildet feine Nadeln und schmilzt unscharf gegen 127°. *Min.*

Heinrich Münker. Über o-Tolyl-, α- und β-Naphtyldithiobiazolonthiol[1]). — *o-Tolyldithiobiazolonthiol:*

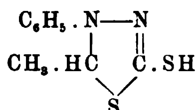


entsteht aus o-Tolylhydrazin und Schwefelkohlenstoff, löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform und bildet einen weißen, kristallinischen Körper. Der *Methyläther*, $C_9H_7N_2S_2.S.CH_3$, bildet weiße Nadeln vom Schmelzp. 98°. Das *Disulfid* kristallisiert aus Chloroform in hellgelben Nadeln oder Blättchen und gibt mit Anilin das *o-Tolyldithiobiazolonthioaminobenzol*, $C_9H_7N_2S_2.S.C_6H_4.NH_2$, welches weiße Nädelchen vom Schmelzp. 128° bildet. *α-Naphtyldithiobiazolonthiol*, $C_{12}H_8N_2S_3$, aus α-Naphtylhydrazin, Schwefelkohlenstoff und alkoholischem Kali, kristallisiert aus Äther in einer H_2S-Atmosphäre in hellgelben, harten Kristall-

[1]) J. pr. Chem. [2] 60, 212—216.

warzen vom Schmelzp. 127°. Der *Benzoylester*, $C_{12}H_7N_2S_2.S.CO.C_6H_5$, kristallisiert aus Alkohol in gelblichen, feinen Nadeln vom Schmelzp. 146°; das *Disulfid*, $(C_{12}H_7N_2S_2.S.)_2$, scheidet sich aus Chloroform-Alkohol in hellgelben Blättchen vom Schmelzp. 228° ab. *β-Naphtyldithiobiazolonthiol*, $C_{12}H_8N_2S_3$, bildet, aus Benzol kristallisiert, farblose Nadeln vom Schmelzp. 160° und gibt ein in glänzenden, gelblichen Nadeln kristallisierendes Kaliumsalz und ein Baryumsalz (gelbliche Blättchen) von der Formel $(C_{12}H_7N_2S_2.S)_2Ba$. Der *Methyläther*, $C_{13}H_{10}N_2S_2$, bildet weiße Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzp. 112°, das *Disulfid*, $C_{24}H_{14}N_4S_6$, gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 188°. Bei der Oxydation mit Permanganat wird das Kaliummercaptid in das Kaliumsalz der *Naphtyldithiobiazolonsulfonsäure*, $C_{12}H_7N_2S_2.SO_3H$, übergeführt. Dasselbe kristallisiert in fleischfarbenen, glänzenden Nadeln mit Kristallwasser. Die freie Sulfonsäure bildet bräunliche Blättchen; die Salze des Baryums und Bleis kristallisieren in glänzenden Blättchen. Das *o-Anisyldithiobiazolonthiol*, $CH_3O.C_6H_4.C_2N_2S_2.SH$, wird leicht aus o-Anisylhydrazin erhalten und kristallisiert aus Benzol-Ligroin in durchscheinenden, gelblichen Prismen vom Schmelzp. 119 bis 120°. Das *Disulfid*, $C_{18}H_{14}O_2N_4S_6$, bildet gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 174 bis 175°. *Min.*

M. Busch. Über die Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf Phenylmethylthiobiazolindisulfid [1]. — Das aus Phenyldithiocarbazinsäure und Acetaldehyd früher [2] dargestellte *Phenylmethylthiobiazolinthiol:*

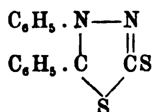


gibt bei der Oxydation mit Eisenchlorid ein in Alkohol fast unlösliches Disulfid. Wird letzteres mit alkoholischem Ammoniak auf 50 bis 60° erwärmt, so erhält man neben Schwefel und dem Ammoniummercaptid des Phenylmethylbiazolinthiols das *1-Phenylthiosemicarbazid*, $C_6H_5.NH.NH.CS.NH_2$ (derbe Nadeln oder Prismen aus Alkohol), vom Schmelzp. 201°. Beim Kochen des Biazolindisulfids mit Anilin in alkoholischer Lösung unter Rückfluß bildet sich das *Diphenylthiosemicarbazid*, $C_6H_5.NH.NH.CS.NH.C_6H_5$ (fast farblose Nadeln), vom Schmelzp. 176°. *Min.*

M. Busch. Phenyldithiocarbazinsäure und Benzoylchlorid [3]. — Die *Phenyldithiocarbazinsäure* reagiert sehr leicht in normaler

[1] J. pr. Chem. [2] 60, 216—217. — [2] Ber. 28, 2641; JB. f. 1895, S. 2315. — [3] J. pr. Chem. [2] 60, 217—219.

Weise mit Halogenalkylen unter Bildung von Estern. Der *Äthylester*, $C_6H_5.NH.NH.CS.SC_2H_5$, kristallisiert aus Alkohol in wasserhellen Prismen vom Schmelzp. 127°; der *Benzylester*, $C_6H_5.N_2H_2.CS_2.CH_2.C_6H_5$, kristallisiert aus Benzol in wasserhellen Prismen vom Schmelzp. 164°. Dagegen nimmt die Einwirkung der Säurechloride auf die Dithiocarbazinsäure einen anderen Verlauf; die zunächst erwarteten Acylderivate spalten im Entstehungsmomente Wasser ab und gehen in Isodithiobiazolone über. Wird z. B. die wässerige Lösung des phenyldithiocarbazinsauren Kaliums mit Benzoylchlorid längere Zeit geschüttelt, so bildet sich neben Dibenzoylphenylhydrazin, $C_6H_5.N(COC_6H_5).NH.CO.C_6H_5$ (weiße Nadeln aus Alkohol), vom Schmelzp. 177 bis 178° das in Alkohol schwer lösliche *Diphenylisodithiobiazolon*:

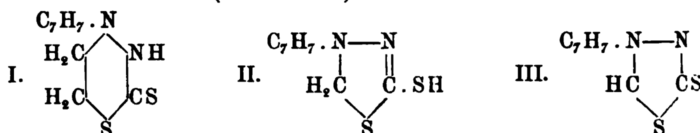


welches aus Chloroform-Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 223 bis 224° kristallisiert und mit dem durch Spaltung des Diphenylthiobiazolindisulfids entstehenden Körper[1]) identisch ist. *Min.*

M. Busch. Über Biazoline aus Paratolyldithiocarbazinsäure und deren Ester[2]). — Das aus p-Tolylhydrazin, Schwefelkohlenstoff und alkoholischem Kali dargestellte *p-tolyldithiocarbazinsaure Kalium*, $C_7H_7.NH.NH.CS.SK$, bildet glänzende Nadeln, die sich sehr leicht in Wasser, etwas weniger in absolutem Alkohol lösen. Aus dem Kaliumsalz und Halogenalkylen erhält man schon bei gewöhnlicher Temperatur die Ester der Säure. Der *Methylester*, $C_7H_7NH.NH.CS.SCH_3$ (glasglänzende, farblose Nadeln), schmilzt bei 149°, der *Äthylester* (wasserhelle Säulen aus Alkohol) bei 128°, der *Benzylester* (farblose, in Alkohol schwer, in Äther und Benzol leicht lösliche Nadeln) bei 146°. Mit Äthylenbromid entsteht nicht Äthylenester, sondern das *Paratolylpentahydro-1.2.4-diazthin*, $C_{10}H_{12}N_2S_2$ (Formel I), welches sich aus Benzol-Ligroin in spießförmigen Kristallen vom Schmelzp. 124° abscheidet und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, ziemlich leicht löslich ist. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid dunkelblau und wird auf Zusatz von Alkali wieder farblos. *Paratolylthiobiazolinthiol*, $C_9H_{10}N_2S_2$ (Formel II), entsteht aus dem tolyldithiocarbazinsaurem Kalium und Form-

[1]) Ber. 28, 2645; JB. f. 1895, S. 2315. — [2]) J. pr. Chem. [2] 60, 219—225.

aldehyd in wässeriger Lösung bei 30 bis 40°; es kristallisiert aus Benzol in schönen, weißen Blättchen vom Schmelzp. 103 bis 105° (exsiccatortrocken), löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Äther und Chloroform, schwer in Ligroin; löslich in Ätzalkalien und in Soda unter Salzbildung; beim Erwärmen der alkalischen Lösung tritt Zerfall in Aldehyd und Carbazinsäure ein. Das durch Oxydation mit Eisenchlorid erhaltene *Disulfid* kristallisiert aus Chloroform-Alkohol in orangeroten Nadeln vom Schmelzp. 102° und spaltet sich beim Erwärmen mit Chloroform in Sulfhydrat und *Paratolylisodithiobiazolon* (Formel III).



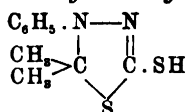
Das Isoderivat bildet gelbe Nadeln, wird von den gebräuchlichen Solventien nur spärlich aufgenommen und schmilzt bei 198°. Das *Jodmethylat* der Isoverbindung, $C_9H_8N_2S_2.CH_3J$, kristallisiert aus Chloroform in langen, gelben Nadeln. *Paratolylmethylthiobiazolinthiol*, $C_{10}H_{12}N_2S_2$, entsteht durch Kondensation der Tolyldithiocarbazinsäure mit Acetaldehyd und kristallisiert aus Benzol in farblosen, wasserklaren Prismen vom Schmelzp. 143°. Das Natriumsalz bildet silberglänzende Blättchen. Das *Disulfid* kristallisiert aus Chloroform-Alkohol in glänzenden, orangegelben Blättchen; die Chloroformlösung ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig, erst beim Erhitzen im Rohr auf 100° findet Spaltung in Biazolinthiol und *Tolylmethylisodithiobiazolon*, $C_{10}H_{10}N_2S_2$ (silberglänzende, graue Blättchen aus Chloroform-Alkohol), vom Schmelzp. 216° statt. Das Disulfid gibt beim Kochen mit Anilin in alkoholischer Suspension 1-p-Tolyl-4-phenylthiosemicarbazid, $C_7H_7.NH.NH.CS.NHC_6H_5$. *Tolylmethylthiobiazolinthiomethan*, $(C_7H_7)(CH_3)C_2HN_2S.S.CH_3$, aus Acetaldehyd und Tolyldithiocarbazinsäuremethylester, bildet farblose, glänzende Nadeln oder schmale Blättchen vom Schmelzp. 50° und ist in den gebräuchlichen Solventien leicht löslich. Die entsprechenden Äthyl- und Benzylsulfide wurden als rötliche bezw. braune Öle erhalten. *Tolylphenylthiobiazolinthiomethan*, $C_{16}H_{16}N_2S_2$, aus Tolyldithiocarbazinsäuremethylester und Benzaldehyd bei Wasserbadtemperatur, kristallisiert aus Alkohol in derben, glasglänzenden, weißen Nadeln vom Schmelzp. 99°. Das aus Tolyldithiocarbazinsäureäthylester und Benzaldehyd entstehende *Äthylsulfid* schmilzt bei 89°, die entsprechende *Benzylverbindung* (feine Nadeln) bei 105°. *Min.*

Friedr. Best. Über o-Anisyl-, α- und β-Naphtyldithiocarbazinsäure und Derivate derselben [1]). — *o-Anisyldithiocarbazinsaures Kalium*, $CH_3O.C_6H_4.NH.NH.CS.SK$, aus o-Anisylhydrazin, Schwefelkohlenstoff und alkoholischem Kali dargestellt, scheidet sich in weißen, mikroskopischen Blättchen ab. Bei der Einwirkung von Äthylenbromid entsteht das *o-Anisylpentahydro-1.3.5-diasthin*, $C_{10}H_{12}ON_2S_2$, welches aus Ligroin in derben, weißen Nadeln vom Schmelzp. 85 bis 86° kristallisiert und in den organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Ligroins, leicht löslich ist. Das *Acetylderivat* des Diazthins, $C_{12}H_{14}O_2N_2S_2$, scheidet sich aus Benzol in derben, weißen Kristallen vom Schmelzp. 150° ab. Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{12}ON_2S_2.HCl$, bildet weiße Nädelchen vom Schmelzp. 163 bis 164°. *o-Anisylmethylthiobiazolinthiol*, $C_{10}H_{12}ON_2S_2$, aus anisyldithiocarbazinsaurem Kalium und Acetaldehyd, kristallisiert aus Benzol in großen, gelblichen Prismen vom Schmelzp. 149°; leicht löslich in Alkohol und Benzol. *α-Naphtyldithiocarbazinsaures Kalium*, $C_{10}H_7.NH.NH.CS.SK$, bildet weiße Blättchen vom Schmelzp. 118°, färbt sich an der Luft gelb und ist in Alkohol und Wasser leicht löslich. Der *Methylester*, $C_{12}H_{12}N_2S_2$, kristallisiert in weißen Nadeln und schmilzt bei 160° unter Zersetzung. Der *Äthylester* schmilzt bei 124°, der *Benzylester* (weiße Nadeln aus Alkohol) bei 127°. Das Kaliumsalz vereinigt sich mit Äthylenbromid zum *α-Naphtyldiasthin*, $C_{13}H_{12}N_2S_2$, welches derbe, gelbliche Kristalle (aus Benzol) vom Schmelzp. 148° bildet und ein Chlorhydrat, $C_{13}H_{12}N_2S_2.HCl$ (glänzende, gelbliche Nädelchen), vom Schmelzp. 182 bis 183° liefert. *α-Naphtylphenyldithioisobiazolin*, $C_{18}H_{12}N_2S_2$, entsteht durch Schütteln der wässerigen Lösung des α-naphtyldithiocarbazinsauren Kaliums mit Benzoylchlorid und scheidet sich aus Chloroform auf Zusatz von Alkohol in goldgelben, Kristall-Chloroform enthaltenden Nadeln vom Schmelzp. 207° ab; durch Ätzalkali wird es in Naphtyldithiocarbazinsäure und Benzoësäure gespalten. *α-Naphtylmethylthiobiazolinthiol*, $C_{13}H_{12}N_2S_2$, bildet sich durch Kondensation des α-naphtyldithiocarbazinsauren Kaliums mit Acetaldehyd, scheidet sich aus Äther auf Zusatz von Gasolin in gelblichen, durchsichtigen Nadeln vom Schmelzp. 164° ab und ist in Alkohol, Benzol und Chloroform leicht, in Gasolin schwer löslich. Das Natriumsalz bildet weiße, seideglänzende Blättchen; das Disulfid fällt in gelben Flocken aus. *α-Naphtylmethylthiobiazolinthiomethan*, $C_{14}H_{14}N_2S_2$, kann aus dem Biazolinthiol mit Jodmethyl oder durch Kondensation des Methylesters der Carbazinsäure mit Acetaldehyd erhalten

[1]) J. pr. Chem. [2] 60, 225—232.

werden; glasglänzende, durchsichtige Nadeln oder Säulchen (aus Ligroin), Schmelzp. 108°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin. *β-Naphtyldithiocarbazinsaures Kalium*, $C_{10}H_7$.NH.NH.CS.SK, aus β-Naphtylhydrazin, Schwefelkohlenstoff und alkoholischem Kali, löst sich sehr leicht in Wasser, etwas weniger in absolutem Alkohol, aus dem es in glänzenden Nädelchen vom Schmelzp. 112° kristallisiert. Der *Methylester*, aus dem Kaliumsalz und Jodmethyl, bildet kleine, weiße Nadeln vom Schmelzp. 143 bis 144°; der *Äthylester* schmilzt bei 142°, die *Benzylverbindung* bei 171°. *β-Naphtyldiazthin*, $C_{13}H_{12}N_2S_2$, aus dem Kaliumsalz und Äthylenbromid, ist gegen Luftsauerstoff sehr empfindlich und bildet bläuliche bis schwarze Kristalle; das Chlorhydrat, $C_{13}H_{12}N_2S_2$.HCl, kristallisiert aus Alkohol in hellgelben Nädelchen vom Schmelzp. 200 bis 201°. *β-Naphtylphenylisodithiobiazolon*, $C_{18}H_{12}N_2S_2$, aus dem Kaliumsalz mit Benzoylchlorid, kristallisiert aus Chloroform-Alkohol in gelben Nädelchen vom Schmelzp. 212 bis 213°. *β-Naphtylthiobiazolinthiol*, $C_{12}H_{10}N_2S_2$, aus dem β-naphtyldithiocarbazinsauren Kalium und Formaldehyd, kristallisiert aus Benzol in gelblichen Prismen vom Schmelzp. 115°. Aus Acetaldehyd und dem naphtylcarbazinsauren Kalium erhält man das *β-Naphtylmethylthiobiazolinthiol*, $C_{13}H_{12}N_2S_2$, welches aus Benzol in klaren, schwach gelblichen Prismen vom Schmelzp. 164 bis 165° kristallisiert. *Min.*

Alfred Stern. Über die Einwirkung von Ketonen auf Phenyldithiocarbazinsäure [1]). — *Phenyldimethylthiobiazolinthiol:*



entsteht, wenn die wässerige, mit überschüssigem Aceton versetzte Lösung des Kaliumsalzes der Phenyldithiocarbazinsäure nach längerem Stehen eine Stunde lang auf 60 bis 70° erwärmt wird. Es scheidet sich aus Benzol-Ligroin in großen Kristallen ab, schmilzt bei 135 bis 136° und wird von den gewöhnlichen Solventien leicht aufgenommen. Beim Erwärmen der alkalischen Lösung wird der Biazolinring unter Rückbildung der Komponenten gesprengt. Das Kaliummercaptid, $C_{10}H_{11}N_2S_2K + 2H_2O$, bildet eine weiße, glänzende Kristallmasse. *Phenyläthylmethylthiobiazolinthiol*, $C_{11}H_{14}N_2S_2$, aus Methyläthylketon und Phenylsulfocarbazinsäure, kristallisiert aus Benzol-Gasolin in weißen Nadeln und

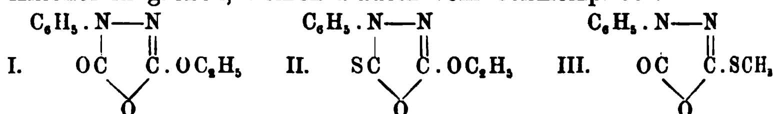
[1]) J. pr. Chem. [2] 60, 233—235.

schmilzt bei 158° unter Aufschäumen. Die Kondensation der Phenyldithiocarbazinsäure mit Acetophenon konnte nicht erzielt werden; es wurde bei allen Versuchen nur das Phenylhydrazon des Acetophenons erhalten, dessen Bildung durch den Zerfall der Carbazinsäure bedingt wird. Mit den Estern der Phenyldithiocarbazinsäure treten die Ketone nicht in Reaktion. *Min.*

Alfred Stern. Über Biazolbildung bei der Phenylcarbazinsäure und der Phenylthiocarbazinsäure[1]). — Aus dem phenylcarbazinsauren Phenylhydrazin erhält man durch Schütteln mit alkoholischem Kali das *phenylcarbazinsaure Kalium*, $C_6H_5.NH.NH.COOK$, welches in Wasser und in Weingeist leicht löslich ist, aus absolutem Alkohol in glänzenden Nadeln kristallisiert und bei 243° unter Zersetzung schmilzt. Beim Behandeln mit Mineralsäuren zerfällt das Salz sofort unter CO_2-Entwickelung; auch bei der Einwirkung von Jodalkylen erfolgt leicht Zerfall in Hydrazin und Kohlensäure. Es gelang ferner auch nicht, aus dem Kaliumsalz und Phosgen das Phenyloxybiazolon zu synthetisieren; bei dieser Reaktion wurde in mangelhafter Ausbeute das *Diphenylurazin*, $C_{14}H_{12}O_2N_4$, vom Schmelzp. 264° erhalten. Bei der Einwirkung von Acetaldehyd auf das phenylcarbazinsaure Kalium entsteht Äthylidenphenylhydrazon; mit Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von alkoholischem Kali erhält man das Phenyldithiobiazolonthiol bezw. das Kaliummercaptid. Wird eine Lösung von Phenylcarbazinsäureäthylester in Benzol mit einer 20proz. Toluollösung von Phosgen unter Rückfluß gekocht, so entsteht unter Salzsäureentwickelung das *Chlorid des Phenylhydrazin-αβ-dicarbonsäuremonoäthylesters*, $C_6H_5.N(COCl).NH.CO_2C_2H_5$, welches aus Ligroin in glänzenden, weißen Nädelchen vom Schmelzp. 101° kristallisiert; das Chlorid ist in heißem Wasser und in den gebräuchlichen Solventien leicht löslich. Bei der Destillation oder bei der Behandlung mit verdünnter Kalilauge in der Kälte verliert das Chlorid 1 Mol. Salzsäure und geht in das *Äthoxyphenylbiazolon* (I) über. Letzteres kristallisiert aus Alkohol in großen, hellen Prismen, ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther und Chloroform, schwer in Gasolin und schmilzt bei 72°. Aus Phenylcarbazinsäureester und Thiophosgen erhält man in analoger Weise das *geschwefelte Chlorid*, $C_6H_5.N(CSCl).NH.COOC_2H_5$, welches sich aus Benzol-Gasolin in farblosen Kristallen vom Schmelzp. 116° abscheidet und in den meisten Solventien leicht löslich ist. *Äthoxyphenyl-ψ-thiobiazolon* (II) entsteht aus dem Chlorid vom

[1]) J. pr. Chem. [2] 60, 235—243.

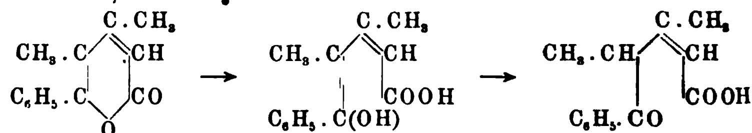
Schmelzp. 116° durch Behandeln mit Alkali und kristallisiert aus Alkohol in großen, weißen Nadeln vom Schmelzp. 59°.



Phenylthiocarbazinsaures Kalium, $C_6H_5 . NH . NH . CO . SK$, aus phenylthiocarbazinsaurem Phenylhydrazin und alkoholischem Kali, bildet derbe, weiße Kristalle, ist leicht löslich in Wasser und Weingeist und kristallisiert aus absolutem Alkohol mit 1 Mol. Kristall-Alkohol. Beim Versetzen der wässerigen Lösung des Salzes mit Jodlösung entsteht das *Disulfid* der Thiosäure, $(C_6H_5 . NH . NH . CO . S-)_2$, ein weißer, unlöslicher Körper. Aus dem phenylthiocarbazinsauren Kalium und Halogenalkylen erhält man leicht die Ester der Phenylthiocarbazinsäure. Der *Methylester*, $C_8H_{10}ON_2S$, kristallisiert aus Alkohol in weißen Nadeln vom Schmelzp. 152°; der *Äthylester*, $C_9H_{12}ON_2S$ (weiße Nadeln), schmilzt bei 113°, der *Benzylester*, $C_{14}H_{14}ON_2S$ (weiße Nadeln), bei 170°. Beim Erhitzen des Methylesters mit Phosgen in Benzollösung im Rohr auf 100° entsteht das *Phenylbiazolonthiomethan* (III), welches aus Benzol-Gasolin in großen, wasserklaren Säulen vom Schmelzp. 55 bis 56° kristallisiert, in organischen Solventien leicht löslich, in Wasser unlöslich ist. *Min.*

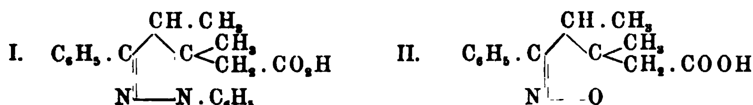
Pyrongruppe.

Ugo Bossi. Über das Dimethylphenylcumalin. (Auszug aus der Inaugural-Dissertation) [1]). — Das *Dimethylphenylcumalin* scheidet sich aus der Benzollösung auf Zusatz von heißem Petroläther in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 100 bis 101° aus. Beim Behandeln mit der berechneten Menge von alkoholischer Kalilauge in der Kälte gibt es ausschließlich die Dimethylbenzoylcrotonsäure; in der Wärme entsteht, wie Ciamician und Silber [2]) bereits gezeigt haben, das Äthylphenylketon. Die *Dimethylbenzoylcrotonsäure*, welche wahrscheinlich nach dem Schema:

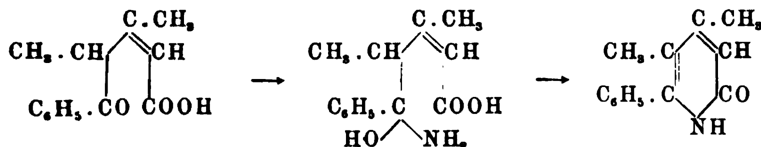


[1]) Gazz. chim. ital. 29, I, 1—12. — [2]) Daselbst 24, II, 538; vergl. auch Severini, Gazz. chim. ital. 26, II, 339; JB. f. 1896, S. 1745.

entsteht, kristallisiert aus Petroläther in kleinen, sternförmig gruppierten Nadeln vom Schmelzp. 101°, ist in Wasser unlöslich, in Petroläther wenig löslich, etwas mehr in verdünntem Alkohol, leicht in Benzol, sehr leicht in Essigester; sie löst sich auch in Alkalicarbonaten unter CO_2-Entwickelung und fällt auf Zusatz einer Säure wieder unverändert aus. Neben dieser festen Säure entsteht bei der Spaltung des Dimethylphenylcumalins ein öliges Produkt, aus welchem man ein Silbersalz von der Formel $C_{13}H_{13}O_3Ag$ erhält. Vielleicht stellt das ölige Produkt die maleïnoide Form der Dimethylbenzoylcrotonsäure dar. *1,3-Diphenyl-4,5-dimethyl-5-pyrazolinessigsäure*, $C_{19}H_{20}O_2N_2$ (Formel I), entsteht durch kurzes Kochen von Dimethylbenzoylcrotonsäure mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 169 bis 170°; sie ist in Petroläther fast unlöslich, in Benzol ziemlich leicht, in Essigester sehr leicht löslich und gibt mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure die charakteristische Reaktion der Pyrazolinderivate. Das Natriumsalz kristallisiert aus siedendem Wasser in glänzenden Blättchen; das Kaliumsalz ist leicht löslich; das gelbe Silbersalz ist wenig beständig. *2-Phenyl-3,4-dimethyl-4-isoxazolessigsäure*, $C_{13}H_{15}O_3N$ (Formel II), entsteht durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Dimethylbenzoylcrotonsäure, bildet ein gelbliches Öl und gibt ein beständiges Silbersalz, $C_{13}H_{14}O_3NAg$.



Durch Reduktion mit Natriumamalgam geht die Dimethylbenzoylcrotonsäure in die entsprechende Oxysäure über, welche aber sehr unbeständig ist und sich spontan unter Wasserabspaltung in ein bei 87° schmelzendes Gemisch von *Di-* und *Tetrahydrodimethylphenylcumalin* verwandelt. *α-Phenyl-β.γ-dimethyl-α-pyridon (α-Phenyl-α'-lutidon)*, $C_{13}H_{13}ON$, entsteht nach dem Schema:



durch kurzes Kochen von Dimethylbenzoylcrotonsäure mit Ammoniumacetat und Eisessig und kristallisiert aus Benzol in farblosen Rhomboëdern vom Schmelzp. 166°. *Min.*

Siegfried Ruhemann und A. V. Cunnington. Kondensation von Äthylestern von Säuren aus der Acetylenreihe mit Ketonverbindungen [1]). — Im Hinblick auf die von Pechmann gefundene Tatsache, daß die Äthylester von β-Ketonsäuren, wie z. B. Acetessigester und Benzoylessigester, sich unter dem Einflusse von Natriumäthylat mit Phenylpropiolsäure-Äthyläther zu α-Pyronderivaten kondensieren, untersuchten die Verfasser, ob bei der Einwirkung von Äthylestern von Säuren der Acetylenreihe auf solche von β-Ketonsäuren ebenfalls α-Pyronderivate entstehen. Sie fanden, daß bei Anwendung von Substitutionsprodukten des Phenylpropiolsäure-Äthyläthers und von Ketonverbindungen der Typen $R-CO-CH_2-COOC_2H_5$ und $R-CO-CH_2-CO-R'$ sich in der Tat solche cyklische Verbindungen bilden, daß die Reaktion aber in anderem Sinne verläuft, wenn man anstatt des Phenylpropiolsäure-Äthyläthers Acetylendicarbonsäure-Äthyläther verwendet. Derselbe verbindet sich unter dem Einflusse von Natriumäthylat zwar leicht mit Benzoylessigester, aber es findet dabei keine Kondensation zu einer α-Pyronverbindung unter Alkoholverlust statt. Das Produkt löst sich nicht in Alkali, gibt mit Eisenchlorid keine Färbung und verbindet sich nicht mit Ammoniak zu einem Pyridinderivate. Ferner fanden die Verfasser, daß die α-Pyronverbindungen mit 2 Mol. primärer Basen, wie Äthylamin, auch Additionsprodukte bilden, welche sich vielleicht in Pyridinderivate überführen lassen, die eine an den Stickstoff gebundene Alkylgruppe enthalten. Beim Behandeln eines Gemisches von Alkylderivaten des Acetessigesters und von Phenylpropiolsäure-Äthyläther mit Natriumäthylat wurde ein Gemisch von Verbindungen erhalten, deren Trennung nicht gelang. Beim mehrmaligen Kochen eines Gemisches von Phenylpropiolsäure-Äthyläther und Acetylaceton mit Natriumäthylat wurde ein Gemisch von *γ-Phenyl-α'-methyl-β'-aceto-α-pyron* und *γ-Phenyl-α'-methyl-α-pyron*, $C_6H_5-C[=CH-CO-O, -CH=C(CH_3)]$, erhalten, welche durch fraktionierte Destillation getrennt wurden. Das erstere siedet unter 12 mm Druck bei 210 bis 220°, während das letztere bei 270 bis 280° siedet und aus Alkohol in schwach gelben, prismatischen, bei 180° schmelzenden Tafeln kristallisiert. Das bei der Einwirkung von Äthylamin auf den durch Kondensation von Phenylpropiolsäure-Äthyläther mit Acetessigester entstehenden α'-Methyl-γ-phenyl-α-pyron-β'-carbonsäure-Äthyläther sich bildende Additionsprodukt stellt zweifellos das

[1]) Chem. Soc. J. 75, 778—786.

Äthylammoniumsalz, C_6H_5–C[=CH–COO–$NH_3C_2H_5$, –C($COOC_2H_5$)=C(CH_3)–NHC_2H_5], dar, welches beim Behandeln mit Silbernitrat in wässeriger Lösung das korrespondierende *Silbersalz*, $C_{17}H_{20}NO_4Ag$, lieferte, dessen Überführung in das Pyridinderivat noch nicht gelungen ist. Benzoylaceton und Phenylpropiolsäure-Äthyläther kondensieren sich unter dem Einflusse von Natriumäthylat zu dem *α-Pyronderivat*, C_6H_5–C[=CH–CO–O, –C($COCH_3$)=C(C_6H_5)], welches mit Ammoniak ein Additionsprodukt liefert, das beim Behandeln mit Silbernitrat in das entsprechende *Silbersalz*, $C_{19}H_{16}AgNO_3$, übergeht. Dieses verwandelt sich beim zweistündigen Erwärmen mit Jodäthyl in den korrespondierenden *Äthylester*, $C_{21}H_{11}NO_3$ = C_6H_5–C[=CH–$COOC_2H_5$, –C($COCH_3$)=C(C_6H_5)NH_2], welcher beim Erhitzen im Vakuum in das aus Alkohol in farblosen, bei 225° schmelzenden Nadeln kristallisierende *Diphenylacetopyridon*, $C_{19}H_{15}NO_2$ = C_6H_5–C[=CH–C(OH)=N, –C($COCH_3$)=C, (C_6H_4)], übergeht. Der durch dreistündiges Erhitzen äquivalenter Mengen von p-Nitrophenylpropiolsäure-Methyläther und Acetessigester mit Natriumäthylat (0,5 g) dargestellte *γ-p-Nitrophenyl-β′-methyl-α-pyron-β′-carbonsäure-Äthyläther*, (NO_2)C_6H_4–C[=CH–CO–O, –C(CH_3)=C($COOC_2H_5$)], scheidet sich aus ätherischer Lösung in gelblichen, bei 131 bis 132° schmelzenden Prismen aus. Der durch Kondensation von Benzoylessigester (11 g) und p-Nitrophenylpropiolsäure-Methyläther (12 g) in Gegenwart von Natriumäthylat (0,5 g) erhaltene *γ-p-Nitrophenyl-α′-phenyl-α-pyron-β′-carbonsäure-Äthyläther*, (NO_2)C_6H_4–C[=CH–CO–O, –C($COOC_2H_5$)=C(C_6H_5)], bildet gelbe, in Alkohol schwer lösliche, bei 150° schmelzende Tafeln. Der bei der Kondensation von Phenylpropiolsäure-Äthyläther mit Oxalessigester in absolut ätherischer Lösung in Gegenwart von Natriumäthylat sich bildende *γ-Phenyl-α-pyron-α′β′-dicarbonsäure-Äthyläther*, C_6H_5–C[=CH–CO–O, –C($COOC_2H_5$)=C($COOC_2H_5$)], kristallisiert aus Äther in gelblichen, prismatischen, in Alkohol leicht löslichen, bei 94 bis 95° schmelzenden Tafeln. Die Untersuchung der Einwirkung von Natriumäthylat auf ein Gemisch von Phenylpropiolsäure-Äthyläther und β-Diketonen, bezw. Äthylsalzen von β-Ketonsäuren, welche die CH_2-Gruppe enthalten, ergab, daß hierbei außer α-Pyronderivaten noch ungesättigte Ketonverbindungen entstehen, welche vielleicht Zwischenprodukte darstellen. Eine solche *Verbindung*, $C_{20}H_{26}O_5$ = [C_6H_5–C=CH–$COOC_2H_5$][CH_3–CO–C(C_3H_7)–$COOC_2H_5$], wurde

aus dem Propylacetessigester erhalten und siedet unter 10 mm Druck bei 203 bis 206°. Die bei der Kondensation von β-Ketonsäureestern mit Acetylendicarbonsäureestern in Gegenwart von Natriumäthylat entstehenden Verbindungen sind wahrscheinlich als Trimethylenderivate aufzufassen. Der durch Behandeln eines Gemisches von Benzoylessigester (9,6 g) und von Acetylendicarbonsäureester (8,5 g) in absolut ätherischer Lösung mit Natriumäthylat (3,4 g) gewonnene *Benzoyltrimethylentricarbonsäure-Triäthyläther*, $[COOC_2H_5-CH-, COOC_2H_5-CH-]C[-COOC_2H_5, -COC_6H_5]$, bildet ein unter 11 mm Druck bei 236 bis 237° siedendes gelbes, schön grün fluorescierendes Öl, welches sich nicht in verdünnter Kalilauge löst und mit Eisenchlorid keine Färbung gibt. Beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak verwandelt er sich in das aus verdünntem Alkohol in seideglänzenden, bei 137° schmelzenden Nadeln kristallisierende *Monoamid*, $C_{17}H_{19}NO_6$. Der durch Kondensation von Acetessigester mit Acetondicarbonsäureester in Gegenwart von Natriumäthylat erhaltene *Acetyltrimethylentricarbonsäure-Triäthyläther*, $[COOC_2H_5-CH-, COOC_2H_5-CH-]C$ $[-COOC_2H_5, -COCH_3]$, stellt ein schwach gelb gefärbtes, unter 13 mm Druck bei 186 bis 187° siedendes Öl dar. Schließlich untersuchten die Verfasser, in der Annahme, daß die die Gruppe N≡C– enthaltenden Verbindungen möglicherweise unter dem Einflusse von Natriumäthylat ebenso leicht Additionsprodukte liefern würden, wie die die Gruppe –C≡C– enthaltenden Verbindungen, noch die Einwirkungen von Cyanameisensäureester auf Natriummalonsäureester, fanden aber, daß der Cyanameisensäureester nicht in diesem Sinne, sondern den Chlorcarbonsäureestern analog reagiert. *Wt.*

Gaetano Minunni. Neue Untersuchungen über die Einwirkung von Hydroxylamin auf die Dehydracetsäure[1]. — Wird ein Gemisch von 5 g *Dehydracetsäure*, 5 g Hydroxylaminchlorhydrat und etwa 60 ccm Alkohol während etwa eines Monates sich selbst überlassen, so entsteht ein *Monoxim der Dehydracetsäure*, $C_8H_8O_3:NOH$, welches von dem von W. H. Perkin (junior) und C. Bernhart[2]) erhaltenen Körper verschieden ist. Das neue Oxim kristallisiert aus siedendem Alkohol in mikroskopischen, rhombischen Blättchen, aus siedendem Benzol in Nadeln; es ist in Alkohol, Benzol, Aceton und Eisessig selbst in der Hitze schwer

[1]) Gazz. chim. ital. 29, II, 452—466. — [2]) Ber. 17, 1522; JB. f. 1884, S. 1183 und E. Odernheimer, Ber. 17, 2087; JB. f. 1884, S. 1173.

löslich und schmilzt bei 150,5 bis 151° oder bei raschem Erhitzen bei 153 bis 154°. In Alkalien und in Alkalicarbonaten ist das Oxim leicht löslich und fällt beim sofortigen Neutralisieren mit verdünnter Salzsäure unverändert wieder aus; die alkalischen Lösungen sind aber wenig beständig und färben sich nach kurzer Zeit intensiv braun. In verdünnter Salzsäure und in konzentrierter Schwefelsäure ist das Oxim ebenfalls leicht löslich. *Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Monoxim.* Bei zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade bildet sich ein *Anhydrid*, $C_8H_7O_3N$ (weiße, lange, feine Nadeln aus Alkohol), vom Schmelzp. 150,5 bis 151°; beim kurzen Erwärmen entsteht ein *isomeres Anhydrid*, $C_8H_7O_3N$ (große Nadeln aus sehr verdünntem Alkohol), vom Schmelzp. 124 bis 125°. Beim Erwärmen des Monoxims mit Benzoylchlorid auf 70° bildet sich ein *Isomeres* des *Monoxims*, $C_8H_9O_4N$, welches das einfache Molekulargewicht besitzt, aus heißem Alkohol in weißen Nadeln vom Schmelzp. 190,5 bis 192° kristallisiert und sich aus dem Oxim wahrscheinlich durch intramolekulare Umlagerung bildet. Beim Behandeln des Monoxims mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung entsteht das Anhydrid, $C_8H_7O_3N$, vom Schmelzp. 150,5 bis 151°. Neben dem Monoxim vom Schmelzp. 150,5 bis 151° erhält man bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Dehydracetsäure eine in Alkohol leichter lösliche *Substanz*, welche die Zusammensetzung $C_8H_8O_3N_2$, des Anhydrids eines Dehydracetsäuredioxims, besitzt. Der Körper bildet lange, weiße, prismatische Nadeln (aus verdünntem Alkohol), schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 167 bis 168° unter Gasentwickelung, bei rascherem Erhitzen bei 170 bis 171° oder 172 bis 173° und kristallisiert mit 1 Mol. Wasser, welches beim Stehen der Substanz im Vakuum über Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur entweicht. *Min.*

J. N. Collie und Thomas Tickle. Die Salze des Dimethylpyrons und die Vierwertigkeit des Sauerstoffs[1]). — Die Verfasser beschrieben eine Reihe von ihnen dargestellter Salze des *Dimethylpyrons* mit verschiedenen Säuren. Das *salzsaure Salz*, $C_7H_8O_2 . HCl . 2H_2O$, welches man beim Verdunsten der salzsauren Lösung des Dimethylpyrons erhält, verliert das Wasser schon beim Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure. Das wasserfreie Salz ist stark hygroskopisch, es zieht an der Luft äußerst schnell Wasser an. Das *bromwasserstoffsaure Salz*, $C_7H_8O_2 . HBr$, kristallisiert in dünnen, durchsichtigen, leicht zerfließlichen Tafeln. Das *jod-*

[1]) Chem. Soc. J. 75, 710—717.

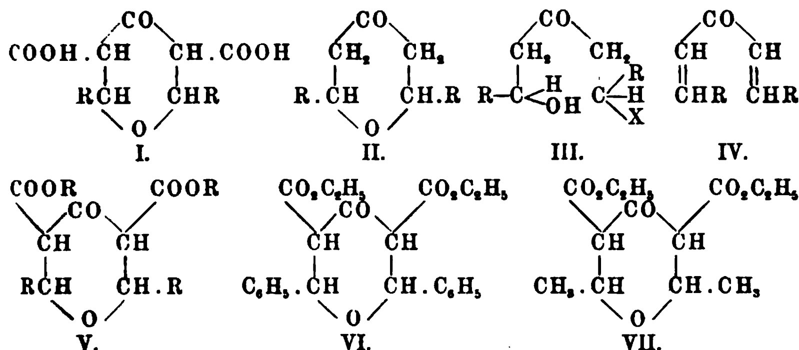
wasserstoffsaure Salz, $C_7H_8O_2 . HJ$, bildet lange Nadeln. Das *Platinchloriddoppelsalz*, $(C_7H_8O_2)_2 . H_2PtCl_6$, entsteht beim Zusatz von Platinchlorid zu der Lösung des Dimethylpyronchlorhydrats. Das *Nitrat*, $C_7H_8O_2 . HNO_3$, kristallisiert aus einer konzentrierten Lösung des Dimethylpyrons in konzentrierter Salpetersäure in gut ausgebildeten, rhombischen Tafeln. Das *Oxalat*, $(C_7H_8O_2)_2 . H_2C_2O_4$, schmilzt bei 121 bis 122°. Ein Salz von der Formel $C_7H_8O_2 . H_2C_2O_4$ ist nicht beständig. Das *Tartrat*, $C_7H_8O_2 . C_4H_6O_6$, bildet konzentrisch angeordnete, nadelförmige Kristalle. Beim Umkristallisieren aus Wasser scheint es in das Salz $(C_7H_8O_2)_2 . C_4H_6O_6$ überzugehen. Das *Chloracetat*, $C_7H_8O_2 . C_2H_3ClO_2$, stellt nadelförmige Kristalle dar. Das *Salicylat* wurde als teilweise kristallisierendes Öl erhalten. Das *Pikrat*, $C_7H_8O_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet gelbe, nadelförmige, bei 101 bis 102° schmelzende Kristalle. Ein essigsaures, bezw. schwefelsaures Salz des Dimethylpyrons zu erhalten gelang nicht. Von dem Chlorhydrat und dem Oxalat des Dimethylpyrons wurde durch Kellas die elektrische Leitungsfähigkeit in wässeriger Lösung bestimmt. Alle die hier beschriebenen Salze entstehen durch direkte Addition der Säure an das Dimethylpyron ohne Austritt von Wasser; in sehr verdünnter, wässeriger Lösung zerfallen sie in Dimethylpyron und die Säure. Ihre Konstitution muß der der Stickstoffsalze analog sein, der *Sauerstoff* muß daher als vierwertiges Element vorhanden sein, und wenn Sauerstoff die Elemente Phosphor, Stickstoff oder Schwefel in Basen ersetzen kann, so können solche Sauerstoffverbindungen als Derivate der hypothetischen Base „*Oxoniumoxydhydrat*", OH_3OH, angesehen werden, ebenso wie man die ähnlichen Verbindungen des Stickstoffs, Phosphors, Schwefels und Jods von den hypothetischen Basen NH_4OH, PH_4OH, SH_3OH, JH_2OH ableitet. So ist vielleicht auch das Dimethylpyron als Derivat des hypothetischen Oxoniumoxydhydrats, OH_3OH, anzusehen. *Wt.*

P. Petrenko-Kritschenko. Über Tetrahydropyronverbindungen [1]). — Acetondicarbonsäure gibt als substituiertes Aceton bei der Kondensation mit 2 Mol. aromatischer Aldehyde substituierte *Tetrahydropyronsäuren* der Formel I, welche leicht unter Abspaltung von Kohlensäure in *Hydropyrone* (Formel II) übergehen, die beim Erhitzen mit Säuren unter Ringsprengung und intermediärer Bildung eines Säure-Additionsproduktes (Formel III) glatt in ungesättigte *Ketone* zerfallen. Hydropyrone

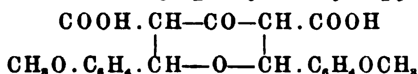
---

[1]) J. pr. Chem. [2] 60, 140—158; Ber. 32, 809—812; J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 453—471; vergl. auch JB. f. 1898, S. 2352.

mit Substituenten neben der Carbonylgruppe (Formel V) werden unter Umständen, unter welchen Hydropyrone der Formel II leicht umgewandelt werden, nicht verändert.



Dieser Fall wurde bei der Untersuchung der Verbindungen der Formeln VI und VII festgestellt. Substituierte Benzaldehyde, deren Substituenten Säureradikale darstellen, liefern im Gegensatz zu Benzaldehyden mit neutralen Substituenten bei der Kondensation mit Acetondicarbonsäure keine cyklischen Verbindungen, sondern ungesättigte Ketone. — Der Verfasser beschreibt die folgenden Verbindungen: *o-Dimethoxydiphenyltetrahydropyrondicarbonsäure*:



aus Methylsalicylaldehyd (2 Mol.) und Acetondicarbonsäure (1 Mol.) dargestellt, stellt farblose, in Wasser unlösliche, in Äther, Essigsäure und kaltem Alkohol wenig, in heißem Alkohol leichter lösliche Kristalle vom Schmelzp. 140° bei langsamem Erhitzen, 170° bei schnellem Erhitzen dar, deren sehr unbeständige Salze ebenso wie die Säure selbst sehr leicht in *o-Dimethoxydiphenyltetrahydropyron* vom Schmelzp. 170° übergehen. Dieses gibt beim Erwärmen mit wenig Salzsäure das entsprechende ungesättigte *Keton*, $CH_3O . C_6H_4 . CH{=}CH{-}CO{-}CH{=}CH . C_6H_4 . OCH_3$, gelbe, schuppenförmige Kristalle vom Schmelzp. 123°. Einwirkung von Brom führt zum Bromid, $C_{19}H_{18}O_3Br_4$, das in Chloroform leicht, in Alkohol schwer löslich ist und bei 197° schmilzt. *o-Diäthoxydiphenyltetrahydropyrondicarbonsäure*, aus Äthylsalicylaldehyd und Acetondicarbonsäure gewonnen, weiße Kristalle von gleicher Löslichkeit und gleichem Schmelzpunkt, wie die analoge Methoxyverbindung, geht in *Diäthoxydiphenyltetrahydropyron*, weiße Kristalle vom Schmelzp. 123° über, die beim Erhitzen mit Säure das

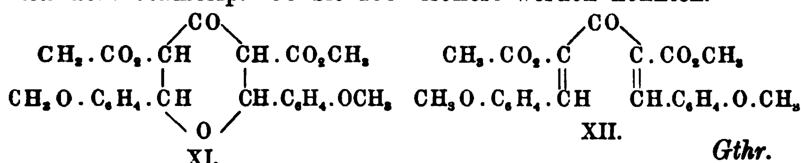
ungesättigte Keton, $C_2H_5OC_6H_4 . CH{=}CH{-}CO{-}CH{=}CH . C_6H_4 . OC_2H_5$, gelbe Kristalle vom Schmelzp. 88° liefern. *Diphenyltetrahydropyrondicarbonsäure* aus Benzaldehyd wurde als halbflüssige, höchst unbeständige Verbindung erhalten, die rasch in *Diphenyltetrahydropyron* und Kohlendioxyd zerfällt, das nadelförmige, bei 180° noch beständige Kristalle vom Schmelzp. 130° darstellt und in Wasser, Ligroin und kaltem Alkohol schwer, in heißem Alkohol, Benzol und Chloroform leicht löslich ist. Als Nebenprodukt entsteht ebenso, wie auch beim Erhitzen des Diphenyltetrahydropyrons mit wenig Säure *Dibenzalaceton*, $C_6H_5 . CH{=}CH{-}CO{-}CH{=}CH . C_6H_5$, vom Schmelzp. 112°, das in Schwefelsäure mit tief orangeroter Farbe löslich ist und ein Bromid vom Schmelzp. 208° liefert. Bei der Einwirkung von m-Nitrobenzaldehyd auf Acetondicarbonsäure entsteht der Hauptmenge nach keine cyklische Verbindung, sondern *m-Dinitrodibenzalaceton*, $NO_2 . C_6H_4 . CH{=}CH . CO . CH{=}CH . C_6H_4 . NO_2$, das in Wasser unlöslich, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln außer Essigsäureanhydrid schwer löslich ist und bei 237° schmilzt. Das Zwischenprodukt der Reaktion kann aus dem mit Salzsäuregas gesättigten Reaktionsgemisch durch Wasser als schwach gelbe, unbeständige Säure ausgefällt werden, die entweder der Formel VIII oder IX entspricht, oder ein Gemenge beider Verbindungen darstellt.

```
                    CO                              CO
                  /    \                          /    \
       COOH.CH          CH.COOH          COOH.C          C.COOH
            |           |   H                 ||         ||
NO2.C6H4.C<H          C<-OH         C6H4.NO2.C          CH.C6H4.NO2
           OH           \C6H4.NO2
               VIII.                              IX.

                              CO
                            /    \
               CH3.CO2CH          CH.CO2CH3
       X.              |          |
                  C6H5.CH          CH.C6H5
                          \   O   /
```

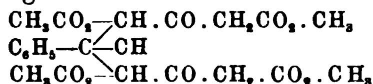
Bei der Darstellung des *p-Dinitrodibenzalacetons* entsteht das analoge Zwischenprodukt in geringer Ausbeute. Das Keton selbst bildet gelbe, bei 248° schmelzende, dem m-Dinitroderivat in seinen Eigenschaften ähnliche Kristalle, die auch aus p-Nitrobenzaldehyd, Aceton und Natronlauge dargestellt werden können. *m-Dichlordibenzalaceton*, $Cl . C_6H_4 . CH{=}CH . CO . CH{=}CH . C_6H_4 . Cl$, aus m-Chlorbenzaldehyd und Acetondicarbonsäure erhalten, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schmilzt bei 123° und bildet mit Brom ein Bromid vom Schmelzp. 186°. Bei der Kondensation des *Acetondicarbonsäuremethyläthers* mit Benzaldehyd entsteht der

Hydropyronester der Formel X, vom Schmelzp. 194°, während aus dem in Benzol gelösten Reaktionsprodukt des Acetondicarbonsäuremethyläthers mit *Äthylsalicylaldehyd* durch partielle Fällung mit Ligroin die *Hydropyronverbindung* der Formel XI vom Schmelzp. 171 bis 175° und die ungesättigte Verbindung von der Formel XII und dem Schmelzp. 150 bis 153° isoliert werden konnten.



Gthr.

P. Petrenko-Kritschenko und E. Eljitschaninow. Über eine Eigentümlichkeit bei der Synthese von Tetrahydropyronverbindungen [1]). — Infolge der zwei Paar asymmetrischen Kohlenstoffatome im Tetrahydropyrondicarbonsäureester muß diese Verbindung, ungeachtet der racemischen Verbindungen und der durch die Enolform hervorgerufenen Isomerie, zehn Stereoisomere bilden. Einen Hinweis auf deren Existenz sehen Verfasser in folgendem: Durch Kondensation von Benzaldehyd und Acetondicarbonsäureäthylester mit Hilfe von HCl erhalten Verfasser Tetrahydropyronverbindungen von genau gleicher Zusammensetzung, aber stark abweichendem Schmelzp. 116 und 126°; wird Ammoniak zur Kondensation benutzt, so resultiert dieselbe Verbindung vom Schmelzp. 120 bis 123°. Alle diese Verbindungen stellen, wie Versuche es lehren, ein Gemisch verschiedener Isomeren dar. Versuche mit dem Methylester der Acetondicarbonsäure und Benzaldehyd geben bei Anwendung von HCl als Kondensationsmittel die entsprechende Tetrahydropyronverbindung vom Schmelzp. 194°, während in NH_3-Gas ein recht unreines Produkt vom Schmelzp. 146 bis 149° erhalten wird. Bei Feststellung der Verunreinigungen des letzteren machen Verfasser die Entdeckung, daß die Kondensation durch Alkalien die Bildung von *Benzilidenbiacetondicarbonsäuremethylester*,

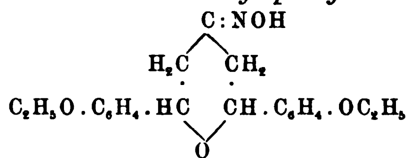


bewirkt, wobei Anwendung von einigen Tropfen Diäthylamin die Entstehung des letzteren in fast reinem Zustande hervorruft. Aus Essigsäure kristallisiert, zeigt der Ester den Schmelzp. 167 bis 172°. In Wasser ist er unlöslich, in Chloroform und Benzol schwer, in Alkohol sehr schwer löslich. Mit $FeCl_3$ gibt die alkoholische Lösung

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 905—909.

des Esters eine schwach rote Färbung. Die Kondensation mit NH_3 ergibt entweder nur den letzteren Ester (bei Anwendung von 1 Mol. Benzaldehyd und 2 Mol. Acetondicarbonsäuremethylester) oder aber ein Gemisch desselben mit der Tetrahydropyronverbindung (bei Anwendung von 2 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Acetondicarbonsäureester). Letztere entsteht ausschließlich unabhängig von den angewandten Mengenverhältnissen bei Anwendung von HCl als Kondensationsmittel. — Verfasser behalten sich vor, durch Wahl eines geeigneten alkalischen Reagens reine isomere Tetrahydropyronverbindungen darzustellen. *Lj.*

P. Petrenko-Kritschenko und S. Rosenzweig. Die Hydroxylaminderivate der Tetrahydropyronverbindungen. (I. Mitteilung)[1]. — Die Verfasser haben die Oxime einiger Hydropyronverbindungen untersucht und gefunden, daß diese Oxime in hohem Grade die Fähigkeit besitzen, sich mit mehreren Substanzen direkt zu verbinden. *Oxim des o-Diäthoxydiphenyltetrahydropyrons*,



bildet sich beim Erwärmen des o-Diäthoxydiphenyltetrahydropyrons[2]) mit freiem Hydroxylamin in Wasser-Alkohollösung auf dem Wasserbade. Beim Erkalten scheiden sich farblose Kristalle der Alkoholverbindung des Oxims, $C_{21}H_{25}O_4N + C_2H_6O$ ab, welche in Wasser unlöslich, in heißem Alkohol leicht löslich sind und gegen 109° unter Zersetzung schmelzen. Das reine Oxim, $C_{21}H_{25}O_4N$, schmilzt bei 133°. Bei der Kristallisation aus Essigsäure erhält man Kristalle, $C_{21}H_{25}O_4N + C_2H_4O_2$, vom Schmelzp. 109° (unscharf); aus Pyridin fallen kleine Kristalle, $C_{21}H_{25}O_4N + C_5H_5N$, vom Schmelzp. etwa 85° aus. Das Oxim kristallisiert ferner mit 1 Mol. Methylalkohol oder 1 Mol. Aceton oder 1 Mol. Chloroform oder 1 Mol. Chlorwasserstoff. Das *o-Dimethoxydiphenyltetrahydropyron* liefert ein *Oxim*, $C_{19}H_{21}O_4N$, vom Schmelzp. 202°. Aus *Diphenyltetrahydropyron* erhält man ein *Oxim*, $C_{17}H_{17}O_2N$, vom Schmelzp. 154°, welches in Wasser unlöslich, in heißem Alkohol leicht löslich ist und beim Kochen mit Salzsäure in Dibenzalaceton übergeht. Beide Oxime besitzen Anlagerungsfähigkeit. Die Hydropyrone mit Substituenten zu beiden Seiten des Carbonyls liefern keine Oxime. *Min.*

[1]) Ber. 32, 1744—1748; J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 560—564. —
[2]) Ber. 32, 811; vergl. die vorangehenden Referate.

P. Petrenko-Kritschenko. Über die Hydroxylaminderivate der Tetrahydropyronverbindungen [1]). — Im Anschluß an seine frühere Mitteilung [2]) berichtet Verfasser über weitere Doppelverbindungen der Tetrahydropyronoxime mit verschiedenen organischen Substanzen. *o-Diäthoxydiphenyltetrahydropyronoxim* vereinigt sich mit 1 Mol. Glycerin, Schmelzp. etwa 126°, 2½ Mol. Äthylenglycol, Schmelzp. etwa 106°, 1½ Mol. Benzol, 2 Mol. Tetrachlorkohlenstoff, 2 Mol. Chinolin, 2½ Mol. Anilin, ferner mit Malonester, Acetessigester, Äthylenäther, Amylalkohol, Isovaleriansäure, Äthylenbromid und Nitrobenzol. Analog vereinigt sich *o-Dimethoxydiphenyltetrahydropyronoxim* mit Malonester, Acetessigester und Essigsäure. *Diphenyltetrahydropyronoxim* gibt kristallisierte Doppelverbindungen mit 2 Mol. Äthylenglycol, Schmelzp. 145°, 1 Mol. Glycerin, Schmelzp. 147°, Malonester und Acetessigester. Das *Benzoylderivat* des *Diphenyltetrahydropyronoxims*,

$$C_6H_5-CO-O-N=C\begin{matrix} \diagup CH_2-CH-C_6H_5 \\ \qquad\qquad >O \\ \diagdown CH_2-CH-C_6H_5 \end{matrix}$$

das aus dem Oxim und Benzoylchlorid durch kurzes Erwärmen leicht dargestellt werden kann, zeigt den Schmelzp. 157°. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer, in Essigsäure leicht löslich. Mit Äthylenglycol bildet es eine Doppelverbindung. Temperatur und Konzentration der Lösung spielen bei allen diesen Verbindungen bei ihrer Kristallisation eine Rolle. *Lj.*

H. v. Pechmann. Studien über Cumarine. I. Über das Verhalten der Amidophenole gegen Acetessigester [3]). — In der vorliegenden Abhandlung bespricht Verfasser die Resultate der Versuche, die er in Gemeinschaft mit seinen Mitarbeitern Max Schaal und Otto Schwarz über die Einwirkung von Amidophenolen und Dialkylamidophenolen auf Acetessigester [4]) angestellt hat. *Min.*

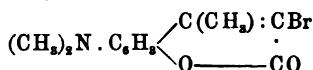
H. v. Pechmann und Max Schaal. Studien über Cumarine. II. Über das p-Dimethylamido-β-methylcumarin und einige Homologe [5]). — *p-Dimethylamido-β-methylcumarin:*

$$\begin{matrix} & & CH_3 & & \\ & \diagup\diagdown\diagup & & \diagdown & \\ (CH_3)_2N & \diagdown\diagup & \diagdown & \diagup CO & + 3\,H_2O \\ & & O & & \end{matrix}$$

---

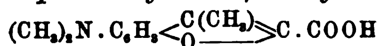
[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 901—905. — [2]) Vergl. die vorangehenden Referate. — [3]) Ber. 32. 3681—3690. — [4]) Vergl. die drei folgenden Referate. — [5]) Ber. 32, 3690—3696.

bildet sich, wenn man ein Gemisch von m-Dimethylamidophenol und Acetessigester mit einer alkoholischen Chlorzinklösung am Rückflußkühler kocht. Es kristallisiert aus verdünntem Alkohol in gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 143° und wird von den meisten Lösungsmitteln beim Kochen aufgenommen, nicht von Wasser und Ligroin. Die Lösungen fluorescieren blau wie die des Umbelliferons; die Lösung in konzentrierter Salzsäure zeigt schwache, kupferrote Fluorescenz. Das Sulfat kristallisiert in Blättchen. Durch verdünnte Alkalien wird das Cumarin nicht angegriffen. Bei der Kalischmelze entstehen *Dimethylamidooxyacetophenon* und *Dimethylamidophenol*. Das in sehr geringer Menge erhaltene *2-Oxy-4-dimethylamidoacetophenon*, $(CH_3)_2N.C_6H_3(OH).CO.CH_3$, kristallisiert aus Ligroin in weißen Blättchen vom Schmelzp. 120° und löst sich in Alkalien und Mineralsäuren. Die alkoholische Lösung wird durch Ferrichlorid schwarzviolett gefärbt. Als Hauptprodukt der Kalischmelze tritt ein *Körper*, $(C_{11}H_{14}ON)_2$, auf, welcher wahrscheinlich als Abkömmling eines Dicumarons aufzufassen ist. Dieses Dicumaronderivat *(Disdimethylamidodihydrocumaron)* scheidet sich aus Alkohol in Form fleischroter Kriställchen vom Schmelzp. 142° aus; es ist unlöslich in Wasser, löslich in den organischen Lösungsmitteln und in Mineralsäuren, nicht in Essigsäure und in Alkalien. *Nitro-p-dimethylamido-β-methylcumarin*, $C_{12}H_{12}O_4N_2$, bildet sich, wenn man das Cumarin in 50 Tln. Eisessig löst und die berechnete Menge Salpetersäure hinzufügt. Gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol) vom Schmelzp. 159°; löslich in den meisten Solventien mit gelber Farbe, unlöslich in Säuren. Bei Anwendung von etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Salpetersäure bildet sich das *Dinitro-p-dimethylamido-β-methylcumarin*, $C_{12}H_{11}O_6N_3$; gelbe, seideglänzende Nadeln (aus Eisessig); Schmelzp. 255 bis 260° unter Zersetzung; in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht oder schwer löslich. ***p-Dimethylamido-β-methylcumarindibromid***, $C_{12}H_{13}O_2NBr_2$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf das Cumarin in Chloroformlösung, kristallisiert aus kochendem Eisessig in weißen Nädelchen und schmilzt bei 210° unter Zersetzung. Durch Umkristallisieren des Dibromids aus verdünntem Alkohol entsteht das *p-Dimethylamido-α-brom-β-methylcumarin:*

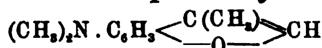


welches farblose Nadeln vom Schmelzp. 169° bildet und beim Behandeln mit Brom in Chloroformlösung zwei *Brom-p-dimethyl-*

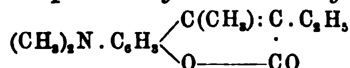
amido-α-brom-β-methylcumarine, $C_{12}H_{11}O_2NBr_2$, vom Schmelzp. 126° bezw. 184° liefert. *p-Dimethylamido-β-methylcumarilsäure*:



bildet sich aus dem Dibromid oder dem daraus entstehenden Monobromcumarin durch Kochen mit überschüssigem, 10proz., äthylalkoholischem Kali. Die Säure kristallisiert aus kochendem Benzol in grauen, benzolhaltigen Nadeln, ist in den meisten Solventien und in Mineralsäuren löslich, in Ligroin unlöslich und schmilzt benzolfrei bei 165° unter Zersetzung. Die alkalische Lösung fluoresciert blau; die alkoholische Lösung wird durch Ferrichlorid blaugrün. Beim Erhitzen der Säure wird Kohlendioxyd abgespalten; man erhält so das *p-Dimethylamido-β-methylcumaron*:

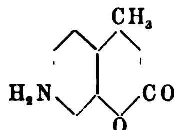


welches weiße, leicht lösliche, cumarinartig riechende Kristalle vom Schmelzp. 58° bildet. *p-Dimethylamido-α-äthyl-β-methylcumarin*:



entsteht durch Kochen von m-Dimethylamidophenol mit Äthylacetessigester und Chlorzink in alkoholischer Lösung. Es bildet farblose Kristalle, welche, aus Alkohol erhalten, bei 89°, aus Benzol-Ligroin erhalten, bei 135° schmelzen. Löslich in den meisten Solventien, auch in viel kochendem Wasser mit violetter Fluorescenz. *p-Diäthylamido-β-methylcumarin*, mittels m-Diäthylamidophenol dargestellt, bildet ein nicht kristallisierendes Öl. Wird die Lösung dieses Cumarins in verdünnter Salzsäure mit überschüssigem Bromwasser versetzt, so entsteht ein *Tribromderivat*, $C_{14}H_{14}O_2NBr_3$, welches, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, unscharf bei 109° schmilzt. *Min.*

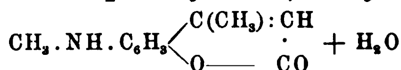
H. v. Pechmann und Otto Schwarz. Studien über Cumarine. III. Über das p-Amido-β-methylcumarin [1]). — *p-Amido-β-methylcumarin:*



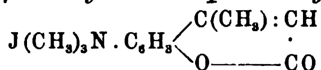
entsteht neben anderen Produkten [2]) durch Kochen von m-Amidophenol mit Acetessigester und wasserfreiem Zinkchlorid in alko-

[1]) Ber. 32, 3696—3699; vergl. auch vorstehendes Referat. — [2]) Vergl. das folgende Referat.

holischer Lösung unter Rückfluß und kristallisiert aus Alkohol in braungelblichen, stark glänzenden, rispenartig gruppierten Stäbchen, die im auffallenden Licht in allen Farben schillern. Schmelzp. 223°. Schwer löslich in Alkohol, Chloroform, Äther, leichter in Eisessig, unlöslich in Wasser. Die Lösungen zeigen leuchtende, blaue Fluorescenz. Unlöslich in verdünnter Essigsäure, löslich in Mineralsäuren. Löst sich in kochenden Alkalien unverändert auf. Das *Monoacetylderivat*, $C_{12}H_{11}O_3N$, bildet weiße, feine Nädelchen (aus verdünnter Essigsäure oder verdünntem Aceton); Schmelzp. 270°. Das *Monobenzoylderivat*, $C_{17}H_{13}O_3N$, kristallisiert aus starker Essigsäure oder Aceton in rotstichigen, flachen Nadeln vom Schmelzp. 249 bis 250°. *p-Methylamido-β-methylcumarin:*



bildet sich aus Monomethyl-m-amidophenol, Acetessigester und Chlorzink in alkoholischer Lösung und kristallisiert aus verdünntem Alkohol in schwefelgelben Nädelchen vom Schmelzp. 123°. Löslich in starken Mineralsäuren. Das *Nitrosamin*, $C_{11}H_{10}O_3N_2$, kristallisiert aus Alkohol in dunkelgelben, zu Warzen vereinigten Nädelchen vom Schmelzp. 189°. *p-Dimethylamido-β-methylcumarin*, $C_{12}H_{13}O_2N + 3H_2O$, schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 143°. *β-Methylcumarin-p-trimethylammoniumjodid:*

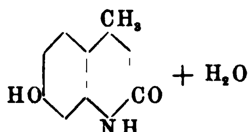


entsteht durch Erhitzen von Amido-β-methylcumarin mit Jodmethyl und Holzgeist auf 100° im Rohr und kristallisiert aus kochendem Wasser in Nadeln; es zerfällt beim Erhitzen auf 188° in Jodmethyl und die tertiäre Base. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, sehr schwer in Alkohol. — Wird das Amidocumarin in stark schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit diazotiert und hierauf allmählich zum Kochen erhitzt, so entsteht das bekannte β-Methylumbelliferon, $C_{10}H_8O_3 + H_2O$, vom Schmelzp. 185°. *Min.*

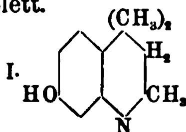
H. v. Pechmann und Otto Schwarz. Studien über Cumarine. IV. Einwirkung von m-Amidophenol auf Acetessigester[1]). — Bei der Kondensation von m-Amidophenol und Acetessigester durch Chlorzink entstehen folgende vier Verbindungen: p-Amido-β-methylcumarin, 7(?)-Oxylepidon, ein Trimethyloxydihydrochinolin und ein Trimethyldihydrochinocumarin. Bezüglich der Trennung

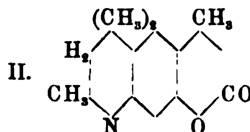
[1]) Ber. 32, 3699–3704.

und Reinigung dieser Produkte vergl. das Original. Das *p-Amido-β-methylcumarin* wurde schon früher[1]) beschrieben. — *7(?)-Oxylepidon:*



ist schon von E. Besthorn und H. Byvanck[2]) aus 7(?)-Amidolepidon dargestellt worden. Es kristallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen, verfilzten Nädelchen und schmilzt unscharf zwischen 290 und 300°. Sehr schwer löslich in Wasser, Äther, Benzol, leichter in Alkohol. Die Lösung in sehr verdünnten Alkalien oder Alkalicarbonaten besitzt blaue Fluorescenz. Löslich in starker Salzsäure. Das Natriumsalz bildet perlmutterglänzende Blättchen, das Chlorhydrat glänzende Nadeln, das Pikrat lange, gelbe Nadeln. Die *Monoacetylverbindung*, $C_{12}H_{11}O_3N$, kristallisiert aus Alkohol in langen, weißen Nadeln vom Schmelzp. 250 bis 254°; das *Monobenzoylderivat*, $C_{17}H_{13}O_3N$ (weiße Nädelchen aus Alkohol), schmilzt bei 288°. — *2,4,4-Trimethyl-7(?)-oxy-3,4-dihydrochinolin* (I) scheidet sich aus Alkohol auf Zusatz von Wasser in Form eines amorphen Pulvers ohne scharfen Schmelzpunkt ab. Löslich in Säuren und Alkalien. Ferrichlorid färbt die alkoholische Lösung schön violett.

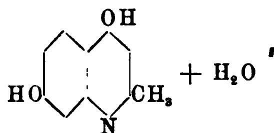




2,4,4-Trimethyl-3,4-dihydrochino-β-methylcumarin (II) bildet den sowohl in verdünnten Säuren als Alkalien unlöslichen Anteil des aus m-Amidophenol und Acetessigester entstehenden Verbindungsgemenges. Zur Darstellung kocht man das Oxytrimethyldihydrochinolin mit Acetessigester und Chlorzink in alkoholischer Lösung unter Rückfluß. Die Kondensation findet auch beim Stehenlassen mit konzentrierter Schwefelsäure oder mit Natriumalkoholatlösung statt. Schwefelgelbe Blättchen (aus siedendem Eisessig). Schmelzp. 268°. Löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Eisessig. Diese Lösungen besitzen blaugrüne Fluorescenz. Löslich in heißer, konzentrierter Salzsäure, unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien. Liefert beim Behandeln mit Brom in Chloroformlösung bei gewöhnlicher Temperatur das *2,4,4-Trimethyl-3,4-dihydro-5,8?-*

[1]) Vergl. vorstehendes Referat. — [2]) Ber. 31, 802; JB. f. 1898, S. 2439.

dibromchino-β-methylcumarindibromid, $C_{16}H_{15}O_2NBr_4$, welches aus kochendem Benzol oder Chloroform in grüngelben Nädelchen kristallisiert und bei 204° unter Zersetzung schmilzt. Wird die Tetrabromverbindung mit heißem alkoholischem Kali behandelt, so entsteht das *2,4,4-Tribrom-3,4-dihydro-5,8?-dibromchino-α-brom-β-methylcumarin*, $C_{16}H_{14}O_2NBr_3$ (gelbe Nädelchen aus Alkohol), welches bei 191° unter Zersetzung schmilzt. *2,4,4-Trimethyl-3,4-dihydro-5,8(?)-dibromchino-β-methylcumarilsäure*, $C_{16}H_{15}O_3NBr_2$, bildet sich beim Kochen des Tribrom- oder bequemer des Tetrabromderivats mit überschüssigem, 10proz., alkoholischem Kali. Weiße Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 206° unter Zersetzung. Konzentrierte Säuren lösen mit blaugrüner Fluorescenz. Ferrichlorid färbt die alkoholische Lösung violett. Der *Methylester*, $C_{17}H_{17}O_3NBr_2$, aus dem Silbersalz der Säure und Jodmethyl in ätherischer Suspension bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt, kristallisiert mit verdünntem Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 138°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. *4,7(?)-Dioxychinaldin:*

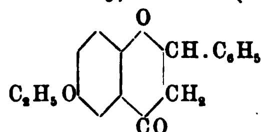


Zur Darstellung dieses Körpers erhitzt man ein Gemisch von m-Amidophenol (1 Mol.) und Acetessigester (1 Mol.) auf dem Wasserbade; der entstandene *m-Oxyphenylamidocrotonester*, HO . C_6H_4 . NH . C(CH_3) : CH . $COOC_2H_5$, wird dann in einem Fraktionierkölbchen rasch auf 250 bis 260° erhitzt. Durch Umkristallisieren des Rückstandes aus Alkohol erhält man weiße Nadeln, die ohne Schmelzpunkt über 300° verkohlen. Löslich in verdünnten Alkalien und in konzentrierten Säuren. Die *Diacetylverbindung*, $C_{14}H_{13}O_4N$, kristallisiert aus verdünntem Eisessig oder aus Alkohol in weißen Nädelchen vom Schmelzp. 232°. *Min.*

St. v. Kostanecki, R. Levi und J. Tambor. Synthese des 2-Oxyflavons [1]. — Wird die alkoholische Lösung von 10 g Chinacetophenon und 4 g Kalihydrat mit 10 g Äthylbromid auf dem Wasserbade erhitzt, so entsteht als Hauptprodukt *Chinacetophenonmonoäthyläther*, $C_2H_5O\,.\,(5)C_6H_3{<}^{(2)\,OH}_{(1)\,CO\,.\,CH_3}$, welcher aus Alkohol in hellgelben Prismen vom Schmelzp. 57° kristallisiert, sich in verdünnter Natronlauge löst und mit Wasserdämpfen flüchtig

[1] Ber. 32, 326—332; vergl. auch JB. f. 1898, S. 2356 ff.

ist. Der *Chinacetophenondiäthyläther*, $C_{12}H_{16}O_3$, entsteht, wenn man auf 10 g Chinacetophenon 8 g Kalihydrat und 16 g Äthylbromid anwendet. Er ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig und scheidet sich aus Alkohol in großen, triklinen Kristallen vom Schmelzp. 42° ab. $a:b:c = 0{,}8630:1:0{,}829$. Wird der Diäthyläther mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Natronlauge kondensiert, so bildet sich der *Benzalchinacetophenondiäthyläther*, $C_2H_5O.C_6H_3(OC_2H_5).CO.CH:CH.C_6H_5$, welcher aus Alkohol in gelben Prismen vom Schmelzp. 50 bis 51° kristallisiert. Der Chinacetophenonmonoäthyläther gibt bei der Behandlung mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natronlauge das *2-Äthoxyflavanon* (2-Äthoxydihydroflavon):

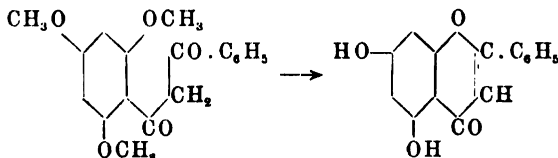


welches aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzp. 103° kristallisiert und in verdünnter alkoholischer Lösung bläuliche Fluorescenz zeigt. Durch Bromierung in Schwefelkohlenstofflösung entsteht das aus verdünntem Alkohol in farblosen Blättchen kristallisierende *2-Äthoxybromflavanon*, $C_{17}H_{15}O_3Br$, vom Schmelzp. 98 bis 99°, welches durch Behandeln mit starker Kalilauge in alkoholischer Lösung in das *2-Äthoxyflavon*, $C_{17}H_{14}O_3$, übergeht. Das 2-Äthoxyflavon kristallisiert aus verdünntem Alkohol oder aus Ligroin in Nadeln, aus Benzol in Prismen; es schmilzt bei 146 bis 147° und wird durch Kochen mit Natriumalkoholat in Chinacetophenonmonoäthyläther und Benzoësäure gespalten. *2-Oxyflavon*, $C_{15}H_{10}O_3$, bildet sich durch Kochen des 2-Äthoxyflavons mit Jodwasserstoffsäure; es kristallisiert aus verdünntem Alkohol in fast farblosen Nadeln vom Schmelzp. 231 bis 232°, löst sich in verdünnter Natronlauge mit grünlich gelber Farbe, gibt ein in gelben Nadeln kristallisierendes Natriumsalz und ein *Acetylderivat*, $C_{17}H_{12}O_4$ (weiße Nadeln aus verdünntem Alkohol) vom Schmelzp. 157 bis 158°. *Min.*

T. Emilewicz, St. v. Kostanecki und J. Tambor. Synthese des Chrysins[1]). — Durch Einwirkung von Benzoësäureäthylester auf Phloracetophenontrimethyläther, $(CH_3O)_3C_6H_2.CO.CH_3$, bei Gegenwart von metallischem Natrium entsteht unter Abspaltung von Alkohol das *2,4,6-Trimethoxybenzoylacetophenon*, $\overset{2,4,6}{(CH_3O)_3}C_6H_2.(1)CO.CH_2.CO.C_6H_5$, welches aus verdünntem Alkohol in

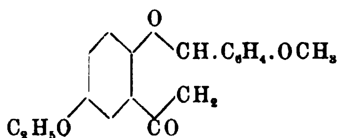
[1]) Ber. 32, 2448—2450.

gelblichen Spießen vom Schmelzp. 100° kristallisiert, mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung ein *Monobromderivat*, $C_{18}H_{17}O_5Br$ (Nadeln aus Chloroform-Äther), vom Schmelzp. 98 bis 99° liefert und beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure unter Entmethylierung und Ringschließung in *Chrysin* (1,3-Dioxyflavon) übergeht:

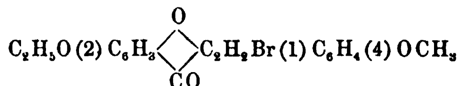


Das synthetische Chrysin schmilzt, wie der natürliche Farbstoff, bei 275° und liefert beim Erwärmen mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilösung das *Tectochrysin* (1-Oxy-3-methoxyflavon), $C_{16}H_{12}O_4$, vom Schmelzp. 163°. *Min.*

St. v. Kostanecki und S. Oderfeld. Über das 2,4'-Dioxyflavon [1]). — Aus dem Chinacetophenonmonoäthyläther und Benzaldehyd entsteht, wie v. Kostanecki, Levi und Tambor [2]) gezeigt haben, das 2-Äthoxyflavanon, welches in das 2-Äthoxyflavon übergeführt werden kann. Analoge Körper haben die Verfasser durch Einwirkung von Anisaldehyd auf den Chinacetophenonmonoäthyläther erhalten. *2-Äthoxy-4'-methoxyflavanon:*

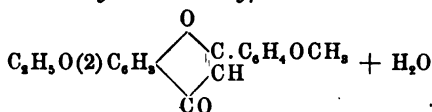


entsteht, wenn man eine warme alkoholische Lösung von Chinacetophenonmonoäthyläther [3]) und Anisaldehyd mit 50proz. Natronlauge versetzt. Lange, breite Nadeln (aus Alkohol); Schmelzp. 131 bis 132°; zeigt in alkoholischer Lösung bläuliche Fluorescenz. Bei der Einwirkung von Brom in Schwefelkohlenstofflösung entsteht das *2-Äthoxy-4'-methoxybromflavanon:*

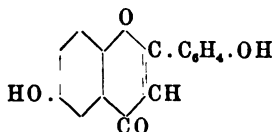


[1]) Ber. 32, 1926—1930. — [2]) Daselbst, S. 326; vergl. die vorangehenden Referate. — [3]) Aus Chinacetophenondiäthyläther und Anisaldehyd entsteht bei Gegenwart von Natronlauge das *2',5'-Diäthoxy-4-methoxychalkon*, $C_2H_5O \cdot C_6H_3(OC_2H_5) \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, welches aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 76,5 bis 77,5° kristallisiert.

welches aus Alkohol in weißen Nadeln vom Schmelzp. 140 bis 141° kristallisiert. *2-Äthoxy-4'-methoxyflavon:*



bildet sich beim Versetzen einer alkoholischen Lösung des 2-Äthoxybromflavanons mit 30proz. Kalilauge; es kristallisiert aus verdünntem Alkohol in schwach gelblichen, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 134 bis 135°; die gelbliche Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zeigt eine grüne Fluorescenz. Das 2-Äthoxy-4'-methoxyflavon erleidet beim Kochen mit Natriumalkoholat eine Spaltung in Chinacetophenonmonoäthyläther und Anissäure. *2,4'-Dioxyflavon:*



entsteht durch Kochen des 2-Äthoxy-4'-methoxyflavons mit starker Jodwasserstoffsäure und kristallisiert aus Alkohol in farblosen Nädelchen, die sich in verdünnter Natronlauge leicht lösen und um 320°, ohne zu schmelzen, verkohlen. Das *2,4'-Diacetoxyflavon*, $C_{15}H_8O_2(O.COCH_3)_2$, kristallisiert aus Eisessig-Alkohol in weißen Nadeln vom Schmelzp. 207°. Das *2,4'-Diäthoxyflavon*, $C_{15}H_8O_2(OC_2H_5)_2$, entsteht durch Kochen des 2,4'-Dioxyflavons mit Äthylbromid und Kalihydrat in alkoholischer Lösung; es kristallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen Nädelchen und schmilzt bei 143°; die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zeigt eine schöne, grüne Fluorescenz. *Min.*

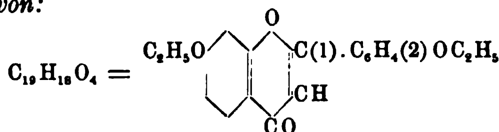
St. v. Kostanecki und R. v. Salis. Über das 3,2'-Dioxyflavon[1]. — Durch Paarung des Äthylsalicylaldehyds mit dem Resacetophenonmonoäthyläther unter den von Emilewicz und Kostanecki[2]) angegebenen Bedingungen entsteht der *2-Äthoxybenzalresacetophenonmonoäthyläther:*



der aus Alkohol in rotstichig gelben Prismen vom Schmelzp. 125° kristallisiert, in wässerigen Alkalien unlöslich ist und in alkoholischer Lösung mit Natronlauge ein in gelben Nadeln kristallisierendes Natriumsalz gibt. Das *Acetylderivat*, $C_{21}H_{22}O_5$, kristallisiert aus Alkohol in gelblichen Spießen vom Schmelzp. 78 bis 79°

[1]) Ber. 32, 1030—1034. — [2]) Ber. 31, 696; JB. f. 1898, S. 2357 ff.

und nimmt in Schwefelkohlenstofflösung 2 Atome Brom ohne Bromwasserstoffentwickelung auf. Wird das rohe Bromierungsprodukt mit alkoholischem Kali behandelt, so entsteht das *3,2'-Diäthoxyflavon:*

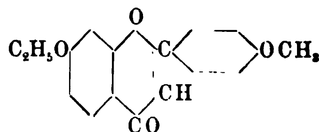


welches aus Alkohol in weißen Prismen vom Schmelzp. 125° kristallisiert und beim Kochen mit Natriumalkoholat in Resacetophenonmonoäthyläther und Salicylsäure gespalten wird. Durch Kochen des 3,2'-Diäthoxyflavons mit Jodwasserstoffsäure bildet sich das *3,2'-Dioxyflavon*, $C_{15}H_{10}O_4$, das aus Alkohol in mikroskopischen Nädelchen vom Schmelzp. 320° kristallisiert, in Alkohol ziemlich schwer, in Natronlauge leicht löslich ist und ein *Diacetylderivat*, $C_{19}H_{14}O_6$ (weiße, dicke Spieße aus verdünntem Alkohol), vom Schmelzp. 105° liefert. *Min.*

St. v. Kostanecki und F. W. Osius. Über das 3,4'-Dioxyflavon[1]). — Nach dem Verfahren von Emilewicz und Kostanecki[2]) haben die Verfasser aus Anisaldehyd und Resacetophenonmonoäthyläther (Paeonol) das *Anisal-Paeonol:*



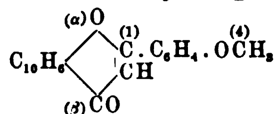
dargestellt. Die Verbindung bildet gelbe Nadeln vom Schmelzp. 113 bis 114°; sie liefert ein in Wasser sehr schwer lösliches, gelbes Natriumsalz und ein aus Alkohol in gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 103 bis 104° kristallisierendes *Acetylderivat*, $C_{19}H_{18}O_5$. Der nach derselben Methode dargestellte *Anisalresacetophenonmonoäthyläther*, $C_{18}H_{18}O_4$, kristallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 110 bis 111°; das *Acetylderivat*, $C_{20}H_{20}O_5$, bildet kurze, dicke Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzp. 75°. Das *Dibromid* des Acetylderivats, $C_{20}H_{20}O_5Br_2$, entsteht durch Bromieren in Schwefelkohlenstofflösung und kristallisiert aus Chloroform-Äther in weißen Nädelchen vom Schmelzp. 130 bis 131°. *3-Äthoxy-4'-methoxyflavon:*



[1]) Ber. 32, 321—325. — [2]) Daselbst, S. 309; dieser JB., S. 2179.

entsteht durch Behandeln der warmen alkoholischen Suspension des Dibromids vom Schmelzp. 130° mit starker Kalilauge; es kristallisiert aus Benzol in weißen Täfelchen vom Schmelzp. 144 bis 145° und gibt mit Schwefelsäure eine schwach gelbliche Lösung, welche namentlich nach einigem Stehen eine intensive, blaue Fluorescenz zeigt. Durch Kochen mit Natriumalkoholat wird das Äthoxymethoxyflavon glatt in Resacetophenonmonoäthyläther und Anissäure gespalten. Durch Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure entsteht das freie *3,4'-Dioxyflavon*, $C_{15}H_{10}O_4$, welches aus Alkohol sich als gelbliches Kristallpulver abscheidet. Es schmilzt bei 315°, löst sich in Natronlauge mit sehr schwach grünlicher Fluorescenz, in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Fluorescenz und gibt ein aus Alkohol in weißen, seideglänzenden Nadeln kristallisierendes *Diacetylderivat*, $C_{19}H_{14}O_6$, vom Schmelzp. 182 bis 183°. *Min.*

E. Keller und St. v. Kostanecki. Über das 4'-Oxy-α-naphtoflavon[1]). — Durch Kondensation von 2-Aceto-1-naphtol mit Anisaldehyd bei Gegenwart von Natronlauge entsteht das *2-Anisalaceto-1-naphtol*, OH(1).$C_{10}H_6$.(2)CO.CH:CH(1).C_6H_4.(4)OCH_3, welches aus Benzol oder Eisessig in orange gefärbten Nadeln vom Schmelzp. 158° kristallisiert. Das *Acetylderivat*, $C_{22}H_{18}O_4$, kristallisiert aus Alkohol in hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 96° und gibt ein *Dibromid*, $C_{22}H_{18}O_4Br_2$, das sich aus einem Gemisch von Chloroform und Äther in weißen Nädelchen vom Schmelzp. 135,5° abscheidet. Wird dieses Dibromid mit alkoholischem Kali behandelt, so entsteht das *4'-Methoxy-α-naphtoflavon*:

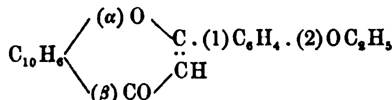


das aus viel Alkohol in hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 181° kristallisiert und beim Kochen mit Natriumalkoholat in 2-Aceto-1-naphtol und Anissäure gespalten wird. *4'-Oxy-α-naphtoflavon*, $C_{19}H_{12}O_3$, bildet sich beim Kochen des 4'-Methoxy-α-naphtoflavons mit Jodwasserstoffsäure, kristallisiert aus viel Eisessig in fast farblosen Nädelchen vom Schmelzp. 315 bis 316°, löst sich leicht in verdünnter Natronlauge und gibt ein *Acetylderivat*, $C_{21}H_{14}O_4$ (weiße Nadeln aus Eisessig-Alkohol), vom Schmelzp. 215°. *Min.*

D. Alperin und St. v. Kostanecki. Über das 2'-Äthoxy-α-naphtoflavon[2]). — Im Anschluß an die Mitteilung von Keller

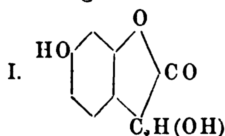
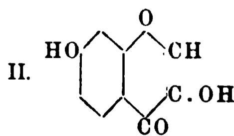
[1]) Ber. 32, 1034—1037. — [2]) Daselbst, S. 1037—1039.

und v. Kostanecki[1]) haben die Verfasser den Äthylsalicylaldehyd mit dem 2-Aceto-1-naphtol zu dem *2'-Äthoxy-2-benzalaceto-1-naphtol*, $HO(\alpha).C_{10}H_6.(\beta).CO.CH:CH(1).C_6H_5(2).OC_2H_5$, gepaart. Dieses Keton kristallisiert aus Eisessig in orangeroten Nadeln vom Schmelzp. 154 bis 155° und gibt ein *Acetylderivat*, $C_{23}H_{20}O_4$ (hellorange Blättchen aus Alkohol), vom Schmelzp. 125 bis 126°. Das *Dibromid* des Acetylderivates, $C_{23}H_{20}O_4Br_2$, kristallisiert aus Benzol-Alkohol in farblosen Prismen vom Schmelzp. 155 bis 156° und geht beim Behandeln mit alkoholischem Kali in das *2'-Äthoxy-α-naphtoflavon:*

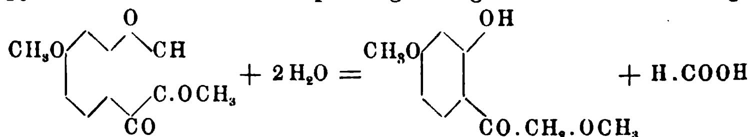


über. Letzteres kristallisiert aus Alkohol in gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 160° und wird durch Kochen mit Natriumalkoholat in Acetonaphtol und Salicylsäure gespalten. Aus Furol und 2-Aceto-1-naphtol erhält man das *2-Furalaceto-1-naphtol*, $HO.C_{10}H_6.CO.CH:CH.C_4H_3O$, das aus Alkohol in roten Nadeln oder Blättchen kristallisiert, bei 121 bis 122° schmilzt und ein *Acetylderivat*, $C_{19}H_{14}O_4$ (gelbliche Spieße aus Alkohol), vom Schmelzp. 116 bis 117° liefert. Die Darstellung des Dibromids des letzteren gelang nicht. *Min.*

W. Feuerstein und St. v. Kostanecki. Zur Kenntnis des Brasilins[2]). — Für die von Schall und Dralle[3]) durch Oxydation einer alkalischen Lösung von *Brasilin* erhaltene Verbindung $C_9H_6O_4$ kommen die folgenden zwei Formeln in Betracht:

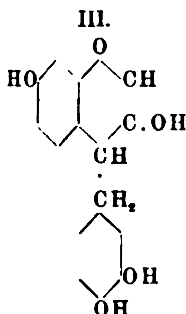
I.  II. 

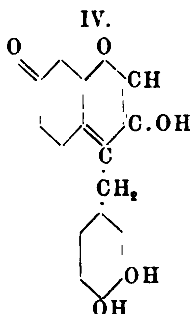
Die von den Verfassern beobachtete Spaltung des Dimethyläthers des Oxydationsproduktes in Fisetoldimethyläther und Ameisensäure zeigt, daß dem Oxydationsprodukt die Formel II eines 3-Oxypheno-γ-pyronols zukommt. Die Spaltung erfolgt nach der Gleichung

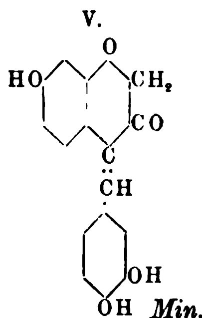


[1]) Ber. 32, 1034; vergl. vorstehendes Referat. — [2]) Ber. 32, 1024—1030. — [3]) Ber. 21, 3009; JB. f. 1887, S. 2234; f. 1888, S. 2302; Ber. 25, 18; JB. f. 1892, S. 1510 ff.; Ber. 27, 528; JB. f. 1894, S. 1843.

beim Erhitzen des Dimethyläthers (4 g) mit einer mäßig konzentrierten, alkoholischen Lösung von metallischem Natrium (8 g) am Rückflußkühler auf dem Wasserbade. Auf Grund der obigen Konstitutionsformel des Brasilinoxydationsproduktes und der von Herzig[1]) beobachteten Tatsache, daß beim Schmelzen des Brasilins mit Alkali Protokatechusäure entsteht, stellen Verfasser für das Brasilin die Formel III auf. Dem Brasileïn könnte dann entweder die chinoide Formel IV oder die nicht chinoide Formel V zukommen.







Min.

C. Schall. Zur Konstitutionsfrage des Brasilins[2]). — Verfasser bemerkt, daß er bereits vor längerer Zeit[3]) auf die Möglichkeit aufmerksam gemacht hat, daß das von Schall und Dralle[4]) erhaltene Oxydationsprodukt des *Brasilins* ein Pheno-γ-pyronderivat sei. Daß dem Oxydationsprodukt in der Tat die Formel eines 3-Oxypheno-γ-pyronols zukommt, haben jetzt Feuerstein und v. Kostanecki[5]) bewiesen. Da ferner die Annahme eines Brenzkatechinringes im Brasilin fast sicher erscheint, so ist die von Feuerstein und v. Kostanecki aufgestellte Brasilinformel als sehr wahrscheinlich zu betrachten. Dieser Formel widerspricht kein Resultat der bisherigen Arbeiten über Brasilin. *Min.*

C. Graebe und P. Röder. Über das Oxim und das Phenylhydrazon des Xanthons[6]). — Erwärmt man gleiche Gewichtsteile 2,2-Dioxybenzophenon und Anilin während zwei bis drei Stunden auf etwa 200°, so entsteht unter Wasserabspaltung das *Xanthonphenylimin*, $O<\substack{C_6H_4\\C_6H_4}>C:N.C_6H_5$, welches goldgelbe Kristalle (aus heißem Alkohol) vom Schmelzp. 134,5° bildet, in Alkalien unlös-

[1]) Monatsh. Chem. 19, 738; JB. f. 1898, S. 2141. — [2]) Ber. 32, 1045—1046. — [3]) Ber. 27, 528; JB. f. 1894, S. 1843. — [4]) Ber. 25, 19; JB. f. 1892, S. 1510 ff. — [5]) Ber. 32, 1024; vergl. das vorangehende Referat. — [6]) Ber. 32, 1688—1690.

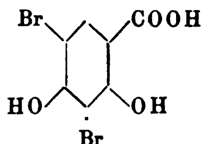
lich ist und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz löst. Das intensiv gelb gefärbte Chlorhydrat zerfällt beim Kochen mit Wasser in Xanthon und Anilin. Löst man das Xanthonphenylimin in heißem Alkohol, sättigt die Lösung mit Schwefelwasserstoff, so scheidet sich beim Stehen allmählich das *Xanthion*, $O<^{C_6H_4}_{C_6H_4}>CS$, aus. Dieses neue Thioderivat kristallisiert in langen Nadeln vom Schmelzp. 156°, ist im durchfallenden Licht gelb, in heißem Alkohol ziemlich reichlich löslich, in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz löslich. Durch Erhitzen des Xanthions mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat am Rückflußkühler entsteht das *Xanthonoxim*, $O<^{C_6H_4}_{C_6H_4}>C:N.OH$, das einen farblosen, kristallinischen Körper vom Schmelzp. 161° bildet. Dieses Oxim ist in Ätznatron schwer löslich, löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit hellgelber Farbe und blauer Fluorescenz; beim Kochen mit Salzsäure wird Xanthon erhalten. Das *Phenylhydrazon des Xanthons*, $C_{19}H_{14}ON_2$, entsteht durch Erhitzen von Xanthion mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung am Rückflußkühler; es kristallisiert aus Alkohol in goldgelben Nadeln vom Schmelzp. 152°, löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz und wird durch Kochen mit Salzsäure unter Bildung von Xanthon gespalten. ***Min.***

Richard Meyer und Alfred Conzetti. Über einige Derivate des Diphenylmethans[1]). — Das von den Verfassern durch Einwirkung von Ätznatron auf Fluoresceïnchlorid schon früher[2]) dargestellte *Di-o-di-p-tetraoxybenzophenon*, $CO[C_6H_3(OH)_2]_2 + 1^1/_2 H_2O$, ist in Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Aceton, Eisessig schon in der Kälte leicht löslich; in Wasser, Chloroform und Benzol löst es sich erst beim Erhitzen; unlöslich in Alkalibicarbonaten, löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten. Geht durch Erhitzen über den Schmelzpunkt in *3,6-Dioxyxanthon*, $CO<^{C_6H_3<^{OH}_{\;}}_{C_6H_3<_{OH}}>O$, über. Letzteres wird in größerer Ausbeute erhalten, wenn man das Tetraoxybenzophenon mit Wasser auf 190 bis 200° erhitzt. Das Dioxyxanthon löst sich in Alkalien mit intensiv violetter Fluorescenz, sublimiert in prismatischen Kristallen, löst sich sehr leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig

---

[1]) Ber. 32, 2103—2108. — [2]) Ber. 30, 969; JB. f. 1897, S. 2485.

und Aceton; in Wasser und Benzol ist es auch beim Erwärmen fast unlöslich. Das *3,6-Dioxyxanthondiacetat*, $C_{13}H_6O_2(OC_2H_3O)_2$, mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt, kristallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 200 bis 202°; schwer löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und in Alkalien. *Tetrabromdioxyxanthon*, $C_{13}H_2Br_4O_2(OH)_2$, aus Dioxyxanthon und Brom in Eisessiglösung bei Wasserbadtemperatur erhalten, kristallisiert aus Essigsäure in farblosen Nadeln, schmilzt zwischen 280 und 290° unter Zersetzung und ist in den meisten organischen Solventien in der Kälte schwer löslich; löslich in Alkali mit blauvioletter Fluorescenz. Das durch Kalischmelze aus dem Eosin entstehende Dibromresorcin ist mit dem von Zehenter[1]) aus Dibrom-β-resorcylsäure durch Kochen mit Wasser erhaltenen Körper identisch. Der Dibrom-β-resorcylsäure kommt demnach die Formel



zu. Die Versuche, β-Resorcylsäure oder ihr Bromderivat mit 2,4-Dibromresorcin zu einem Xanthonkörper zu kondensieren, schlugen fehl. Das von Kahl[2]) dargestellte und als Methylendinaphtóresorcin beschriebene *Tetraoxydinaphtylmethan* gibt ein *Tetraacetat*, $CH_2[C_{10}H_5(OC_2H_3O)_2]_2$, welches aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 205 bis 206° kristallisiert, sich in kaltem Alkohol, Benzol und Toluol schwer, in Aceton leicht löst, in Wasser und in Alkalien unlöslich ist. *Min.*

Pyridingruppe.

W. Louguinine. Untersuchungen über die latente Verdampfungswärme des Piperidins, Pyridins, Aceto- und Capronitrils[3]). — Die folgenden Versuche wurden nach den vom Verfasser früher[4]) angegebenen Methoden unter Anwendung des damals beschriebenen Apparats ausgeführt. Das Laboratorium befand sich auf einer Höhe von etwa 600 m. Die Barometerhöhe schwankte während der Arbeit zwischen 725 und 715 mm; um die Siedetemperaturen

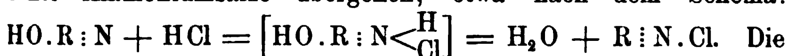
[1]) Monatsh. Chem. 2, 468; JB. f. 1881, S. 778 ff. — [2]) Ber. 31, 146; JB. f. 1898, S. 1715. — [3]) Compt. rend. 128, 366—369. — [4]) Ann. chim. phys. [7] 7, 251—282; JB. f. 1896, S. 73.

der untersuchten Substanzen auf den Druck von 760 mm zu reduzieren, bediente sich der Verfasser eines kleinen Apparates, welcher einen Komplementärdruck erzeugte. *Piperidin*, $C_5H_{11}N$, Siedep. 105,76° unter 760 mm Druck; spez. Wärme 0,5233 zwischen 19,5 und 97,5°; latente Verdampfungswärme $S = 88,92$, $\frac{P.S}{273 + 104,76} = 19,95$. — *Pyridin*, C_5H_5N. Siedep. 115,51° unter 760 mm Druck; spez. Wärme 0,4315 zwischen 21,5 und 107,6°; latente Verdampfungswärme $S = 101,39$, $\frac{P.S}{273 + 115,51} = 20,62$. — *Acetonitril*, C_2H_3N, Siedep. 81,54° unter 760 mm Druck; spez. Wärme 0,5408 zwischen 20,7 und 76,4°; latente Verdampfungswärme $S = 170,68$, $\frac{P.S}{273 + 87,54} = 19,74$. — *Capronitril*, $C_6H_{11}N$. Siedep. 155,48° unter 760 mm Druck; spez. Wärme 0,5417 zwischen 18 und 155,5°; latente Verdampfungswärme $S = 88,09$, $\frac{P.S}{273 + 156,48} = 19,82$. *Min.*

A. Hantzsch und M. Kalb. Über Pseudoammoniumbasen[1]). — Unter Pseudobasen verstehen die Verfasser Isomere echter Basen, welche sich von letzteren namentlich durch elektrische Indifferenz unterscheiden, und die sich somit zu echten Basen und ihren Salzen ähnlich verhalten, wie die sogenannten Pseudosäuren[2]) zu echten Säuren und ihren Salzen. Die Ammoniumhydrate lassen sich in drei Phasen teilen: 1. *Stabile Ammoniumhydrate*, auch im festen Zustande beständig, in Lösung völlige Analoga des Kaliumhydroxyds: Tetralkylammoniumhydrate. 2. *Labile Ammoniumhydrate* mit Tendenz zum Übergang in *Anhydride* vom Ammoniaktypus. Ammoniumhydrate mit (einem bis vier) Ammoniumwasserstoffatomen. Schwache Basen, aber nicht wegen geringer Ionisationstendenz, sondern weil sie sich, selbst in wässeriger Lösung, anhydrisieren, so daß sie in wässeriger Lösung nur untergeordnet als undissoziierte Hydrate, dagegen ganz vorwiegend als Anhydride existieren[3]). 3. *Labile Ammoniumhydrate* mit der Tendenz zur Bildung von *Pseudoammoniumhydraten.* Nur in völlig dissoziiertem Zustande als labile Phase aus den echten Ammoniumsalzen primär entstehend, aber selbst in wässeriger Lösung mehr oder minder rasch in die in fester Form stabilen isomeren Pseudobasen übergehend. Hierher gehören die meisten

[1]) Ber. 32, 3109—3131. — [2]) Vergl. Farmer u. Hantzsch, **Ber. 32**, 3101. — [3]) Vergl. Hantzsch u. Sebaldt, Zeitschr. physik. Chem. **30**, 258.

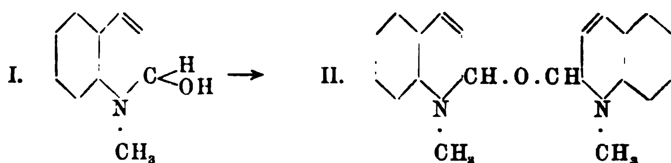
Ammoniumhydrate mit ringförmiger, oder auch doppelter, namentlich chinoider Bindung zwischen Ammoniumstickstoff und Kohlenstoff. Die Umwandlung der echten Ammoniumhydrate in die Pseudobasen läßt sich allgemein folgendermaßen darstellen: $(C\rangle\overset{V}{N}. + OH') \longrightarrow HO\!-\!C\langle\overset{III}{N}$. Die Pseudoammoniumbasen sind (meistens) Carbinole. Überhaupt gehört die ganze Gruppe der sogenannten ätherischen Ammoniumbasen, also der angeblichen Ammoniumhydrate mit abnormen Eigenschaften, den Pseudobasen zu, die unter Konstitutionsveränderung wieder mit Säuren in echte Ammoniumsalze übergehen, etwa nach dem Schema:



$HO.R\vdots N + HCl = \left[HO.R\vdots N\langle^{H}_{Cl}\right] = H_2O + R\vdots N.Cl$. Die Existenz der echten Ammoniumbase, welche der festen Pseudobase isomer ist, läßt sich in einigen seltenen Fällen mit aller Schärfe als primäre, direkt aus den Ammoniumsalzen gebildete Form in wässeriger Lösung nachweisen. Das sehr starke, zusammengesetzte Alkalihydrat isomerisiert sich mehr oder minder schnell zu der stabilen, indifferenten Pseudobase. Diese Isomerisation eines zusammengesetzten Alkalihydrats in eine echte organische Verbindung läßt sich, ganz wie die Bildung von Pseudosäuren aus den Salzen echter Säuren, durch das Vorhandensein sogenannter zeitlicher oder abnormer Neutralisationsphänomene [1]) nachweisen. Aus echten (ringförmigen oder chinoiden) Ammoniumchloriden wird durch Natron oder Silberoxyd (oder aus den Ammoniumsulfaten durch Baryt) primär eine Lösung einer sehr starken Base erzeugt: $R\vdots N.Cl + NaOH(AgOH) = R\vdots N.OH + NaCl(AgCl)$. Die Ionen der echten Base treten aber allmählich zu der undissoziierten Pseudobase zusammen; die anfangs stark alkalische Lösung wird unter Ausscheidung der kaum löslichen Pseudobase neutral: $R\vdots N. + OH' \longrightarrow HO.R\vdots N$. Bei zeitlicher oder langsamer Neutralisation lassen sich die Phänomene durch Leitfähigkeitsbestimmungen quantitativ verfolgen. In dem Maße, als die Umlagerung fortschreitet, sinkt auch die Leitfähigkeit und schließlich bis auf Null, wenn der Prozeß vollendet ist. Man kann die Bildung von Pseudobasen (wie die von Pseudosäuren) einfach durch Titration nachweisen. Versetzt man z. B. ein Neutralsalz, dessen echte Base sich sehr rasch in die Pseudobase isomerisiert, mit Natron, so bleibt die Lösung trotz Zufügen des Alkalis so lange neutral, bis alles Ammoniumsalz in Alkalichlorid und indifferente Pseudobase verwandelt ist. Das

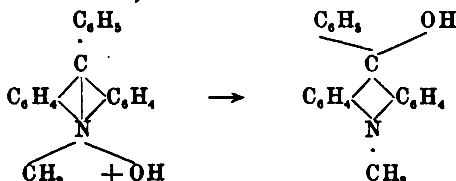
[1]) Ber. 32, 578.

Alkali wird also nicht durch eine saure Flüssigkeit, sondern (wenigstens scheinbar) durch ein Neutralsalz neutralisiert. Wenn die stärksten Säuren nicht durch basische, sondern durch indifferente Stoffe neutralisiert werden, so sind diese Stoffe keine echten Basen, sondern Pseudobasen. Diese erzeugen mit trockenen Säureanhydriden (z. B. CO_2, HCN) keine Salze. Dem Verhalten der Hydrate entspricht das Verhalten der *Cyanide.* Die echten, dissoziierten Ammoniumcyanide gehen allmählich in die nicht dissoziierten Pseudoammoniumcyanide über: R ⋮ N.CN ⟶ CN.R : N; dieser Übergang findet nur langsamer statt, als bei den Ammoniumhydraten. Andere abnorme Reaktionen der labilen Ammoniumhydrate bestehen darin, daß aus gewissen echten, ionisierten, labilen Ammoniumhydraten statt der isomeren Pseudobasen Anhydride, und bei der Anwesenheit von Alkohol Alkoholate entstehen. Diese, den Pseudobasen ähnliche Verbindungen besitzen auch die Konstitution von Pseudo-, also Carbinolderivaten und sind also ätherartige Verbindungen von der Formel N : R.O.R : N und N : R .OC_2H_5. Die in Umwandlung begriffenen labilen Formen sind ganz besonders reaktionsfähig. Die Alkylpyridiniumhydrate sind sehr beständig und erzeugen überhaupt keine glatten Umwandlungsprodukte. Alkylchinoliniumhydrate und Isochinoliniumhydrate gehen langsam in Verbindungen vom Pseudotypus über; Alkylacridiniumhydrate isomerisieren sich in der Regel sehr rasch, lassen sich aber dabei gut quantitativ verfolgen. *Experimentelles. Pyridinmethyliumhydrat*, C_5H_5 : $N(CH_3)OH$, ist eine äußerst starke, relativ sehr beständige Base, die sich nicht zu einer Pseudobase isomerisiert. In der *Chinolinreihe* (und Isochinolinreihe) ist die Atomverschiebung wahrzunehmen und die Natur der so entstehenden Stoffe bereits von Decker richtig gedeutet worden. *Methylchinoliniumhydrat*, C_9H_7 : $N(CH_3)OH$, läßt sich als echte, quaternäre, dissoziierte Ammoniumbase in wässeriger Lösung nachweisen. Die zu erwartende einfache Pseudobase, also das Methylchinolol (I), tritt hier nicht auf; man erhält immer das entsprechende Anhydrid, das *Methylchinolinoxyd* (II).



Das Oxyd wird sofort rein erhalten, wenn man reinstes Chinolinjodmethylat mit Natron in wässeriger Lösung verschlossen mehrere

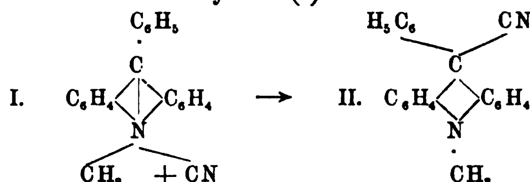
Tage stehen läßt. Weiße, mikrokristallinische Nädelchen; wird beim Umlösen aus Äther, Benzol oder Alkohol sehr leicht verschmiert und ist kein Ammoniumoxyd. Mit Blausäure entsteht ein sehr unbeständiger, etwa bei 86° schmelzender Körper. *Methylisochinoliniumhydrat*, aus dem Jodid und Silberoxyd, verhält sich ähnlich wie Chinolinmethyliumhydrat, zersetzt sich aber noch rascher. Die Umwandlung von *Methyl-phenylacridiniumhydrat in Methylphenylhydroacridol* [1]):



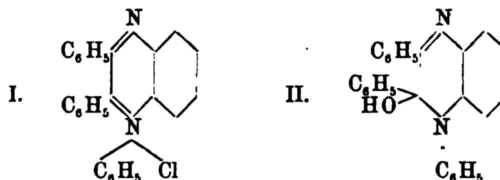
konnte ganz genau durch Leitfähigkeitsbestimmungen, am besten bei 0°, verfolgt werden und findet bei 0° langsam, beim Erhitzen fast augenblicklich statt. Das Methylphenylhydroacridol ist neutral, in Wasser unlöslich und verbindet sich weder mit Kohlendioxyd noch mit Blausäure; durch stärkere Säuren wird es wieder in die ursprünglichen Methylphenylacridiniumsalze verwandelt. Diese Umwandlung findet auch beim Behandeln mit Acetylchlorid, Phosphorchloriden, Essigsäure und Essigsäureanhydrid statt. Gegen Oxydations- und Reduktionsmittel ist die Pseudobase völlig beständig. Viel rascher als in den Systemen (Phenylacridin — Jodmethylat + Natron) verläuft die Isomerisation bei anderen analogen Acridinbasen, nämlich bei den Systemen (Methylacridin — Jodmethylat + Natron) und (Acridin — Jodmethylat + Natron) und ist nur noch in ihren letzten Phasen elektrisch nachweisbar. Die alkalische Fällung aus Acridinjodmethylat schmilzt bei 160°, die ammoniakalische Fällung bei 117°. Die alkalische Fällung aus Phenylacridinjodmethylat schmilzt bei 140°, die ammoniakalische schon bei 115°; die Ammoniakfällungen sind in geringem Maße mit blaugrüner Fluorescenz in Wasser löslich. Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Phenylacridinjodmethylat mit Cyankalium scheiden sich langsam amorphe, graue Flocken ab, die sich allmählich, rascher bei gelindem Erwärmen, in eine weiße, kristallinische Substanz vom Schmelzp. 176° verwandeln, die gleich der Pseudobase nicht in Wasser, wohl aber in den meisten organischen Flüssigkeiten löslich ist, aber von Säuren nicht angegriffen wird. Die direkt ausgefallene Substanz ist das *N-Methyl-phenyl-*

[1]) Vergl. Decker, J. pr. Chem. [2] 45, 161; JB. f. 1892, S. 1218 ff.

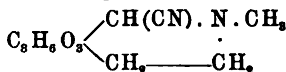
acridincyanid (II), welches sich durch Isomerisation aus dem ionisierten echten Ammoniumcyanid (I) bildet:



Die Pseudobase bleibt beim Behandeln mit Blausäure stets unangegriffen, geht aber schon beim Lösen in Alkohol in das Alkoholat über. — Die aus den Ammoniumsalzen des Kondensationsproduktes aus o-Amidodiphenylamin und Benzil (I) abgeschiedene Base ist nach den Verfassern nicht die wirkliche, echte Ammoniumbase von gleicher Konstitution, sondern eine Pseudobase von der Formel II:



Cotarnin kann auf Grund der Roserschen Versuche ebenfalls als eine Pseudobase bezeichnet werden. Bezüglich der auffallenden Eigenschaften der wässerigen Cotarninlösung vergl. das Original. Beim Versetzen einer Cotarninlösung mit wässeriger Blausäure oder von Cotarninchlorhydrat mit Cyankalium entsteht sofort eine ölige Fällung, die sich rasch in eine kristallinische Masse vom Schmelzp. 86° verwandelt. Diese Substanz ist in organischen Flüssigkeiten leicht, in kaltem Wasser kaum löslich, reagiert neutral, ist indifferent gegen Salzsäure und auch von ganz minimaler Leitfähigkeit. Der Körper stellt sicher das *Pseudocotarnincyanid*,



dar. Das primäre, ölige Reaktionsprodukt aus Cotarnin und Blausäure könnte vielleicht das Cyanhydrin der Aldehydbase, (HO)(CN) $.CH.C_8H_6O_3.CH_2.CH_2.NH.CH_3$, sein, das sich sekundär zu dem Pseudocyanid anhydrisiert. ***Min.***

M. Delépine. Amine und Amide, welche sich von Aldehyden ableiten. Fortsetzung und Schluß[1]). — 2. Teil. Verbindungen der aromatischen Aldehyde mit Ammoniak. 3. Teil.

[1]) Ann. chim. phys. [7] 16, 221—274.

Chinolin- und Pyridinbasen. Schlußbetrachtungen und Tabellen über sämtliche vom Verfasser bestimmten thermochemischen Daten. Über den wesentlichen Inhalt dieser zusammenfassenden Publikation ist nach früheren Mitteilungen des Verfassers bereits referiert worden [1]. *O. H.*

Siegfried Ruhemann. Die Einwirkung von Ammoniak auf Ester organischer Säuren [2]. — Im Anschluß an seine Untersuchungen [3] über die Bildung von Pyridinderivaten bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Ester der Glutaconsäure und ihrer Homologen studierte Verfasser die Einwirkung von Ammoniak auf die Ester gesättigter und ungesättigter Polycarbonsäuren. Während der durch Vereinigung von Citraconsäure-Äthyläther mit Malonsäure-Äthyläther entstehende *β-Methylpropantetracarbonsäure-Äthyläther* beim zweitägigen Erhitzen mit absolut alkoholischem Ammoniak auf 150° in das *Tetramid*, $CONH_2-C(CH_3)[-CH(CONH_2)_2, -CH_2CONH_2]$, übergeführt wird, welches aus siedendem Wasser in farblosen, bei 270° unter Gasentwickelung schmelzenden Prismen kristallisiert, erhält man aus dem *Propantetracarbonsäure-Äthyläther* bei gleicher Behandlung das *Diamidoimid* der Säure. Das beim acht bis zehn Tage langen Behandeln des Propanpentacarbonsäure-Äthyläthers mit konzentrierter, wässeriger Ammoniaklösung bei gewöhnlicher Temperatur entstehende *Triamidoimid* der Säure $NH[-CO-CH-CONH_2, -CO-CH-CH(CONH_2)_2]$, bildet farblose, in siedendem Wasser leicht lösliche, unter Zersetzung bei 212° schmelzende Nadeln. Das beim vier bis fünf Wochen langen Behandeln des *Phenylpropantricarbonsäure-Äthylesters* mit konzentriertem, wässerigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur sich bildende *Triamid* der Säure $C_6H_5-CH[-CH_2-CONH_2, -CH(CONH_2)_2]$ kristallisiert aus Wasser, worin es leicht löslich ist, in farblosen, in Alkohol sehr schwer löslichen, unter Gasentwickelung bei 230° schmelzenden Nadeln. Der durch Vereinigung des Phenylpropiolsäure-Äthyläthers mit dem Malonsäure-Äthyläther entstehende *Phenylpropentricarbonsäure-Äthyläther*, $C_6H_5-C[=CH-COOC_2H_5, -CH(COOC_2H_5)]_2$, wird durch Behandeln mit alkoholischem Ammoniak bei 100° in den *γ-Phenyl-αα'-dihydroxypyridin-β-carbonsäure-Äthyläther*, $[COOC_2H_5-C=C(OH)-N][C_6H_5-C=CH-C(OH)]$, übergeführt, welcher sich

[1] JB. f. 1897, S. 2116; f. 1898, S. 2367, 2427. — [2] Chem. Soc. J. 75, 245—254. — [3] Daselbst 63, 259, 874; 73, 350; JB. f. 1893, S. 1758—1761; f. 1898, S. 2407, 2415.

aus seiner Lösung in verdünntem Alkohol in farblosen, bei 200° schmelzenden, in Wasser schwer, in Alkohol und Äther leicht löslichen Prismen ausscheidet und mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine purpurrote Färbung gibt. Der *Phenylpropentricarbonsäure-Äthyläther* verwandelt sich, wie schon Michael[1]) fand, bei der Verseifung mit Barytwasser in Phenylglutaconsäure, die bei der Esterifizierung mit Salzsäure in alkoholischer Lösung in den *Phenylglutaconsäure-Äthyläther*, $C_6H_5-C(=CH-COOC_2H_5, -CH_2-COOC_2H_5)$, übergeht, welcher ein unter 11 mm Druck bei 186 bis 187° siedendes, farbloses Öl vom spez. Gew. $d_{18^0}^{18^0} = 1,1017$ darstellt. Derselbe wird durch zweitägiges Erhitzen mit konzentriertem, wässerigem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 100° in das farblose, unter Zersetzung bei 254 bis 255° schmelzende, in kaltem Alkohol schwer, in heißem Alkohol leicht lösliche Prismen darstellende *γ-Phenyl-αα'-dihydroxypyridin*, $C_6H_5-C[=CH-C(=N, -OH), -CH=C-OH]$, übergeführt, welches ein den β-substituierten αα'-Dihydroxypyridinen analoges Verhalten zeigt. Es gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine rote Färbung; seine ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft grün, und beim Behandeln in ammoniakalischer Lösung mit Silbernitrat gibt es eine gelbe Silberverbindung. Der durch Vereinigung von Benzylmalonsäure-Äthyläther mit Phenylpropiolsäure-Äthyläther gewonnene *Phenylbenzylpropentricarbonsäure-Äthyläther*, $[C_6H_5-C=CH-COOC_2H_5][C_6H_5-CH_2-C(COOC_2H_5)_2]$, welcher ein unter 12 mm Druck bei 260 bis 265° siedendes, dickflüssiges gelbes Öl vom spez. Gew. $d_{13^0}^{18^0} = 1,1347$ darstellt, wird durch sechsstündiges Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge zu *Phenylbenzylglutaconsäure* verseift, die ein dickflüssiges Öl darstellt und bei der Esterifizierung mit Salzsäuregas in alkoholischer Lösung ein Gemisch des Mono- und Diäthyläthers gibt. Der *Phenylbenzylglutaconsäure-Diäthyläther*, $[C_6H_5-C=CH-COOC_2H_5][C_6H_5-CH_2-CH-COOC_2H_5]$, bildet ein unter 10 mm Druck bei 240 bis 241° siedendes Öl vom spez. Gew. $d_{13^0}^{13^0} = 1,1082$, der *Phenylbenzylglutaconsäure-Monoäthyläther*, $C_{20}H_{20}O_4$, dagegen kristallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei 98° schmelzenden Prismen. Das beim fünf- bis sechstägigen Erhitzen des Phenylbenzylglutaconsäure-Diäthyläthers mit wässerigem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 150° entstehende *Phenylbenzyldihydroxypyridin*, $C_{18}H_{15}NO_2$, bildet, aus

[1]) J. pr. Chem. [2] 49, 20; JB. f. 1894, S. 994 ff.

Alkohol kristallisiert, schwach gefärbte, glänzende, bei 175° schmelzende Tafeln und gibt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine purpurrote Färbung. Der bei der Verbindung von Acetessigester mit Phenylpropiolsäure-Äthyläther in Gegenwart von Natriumäthylat sich bildende *α-Pyron-α'-methyl-γ-phenyl-β'-carbonsäure-Äthyläther*, $C_{15}H_{14}O_4$, erscheint, aus Alkohol kristallisiert, in langen, farblosen, bei 104° schmelzenden, in Wasser nicht, in Alkohol und Äther löslichen Nadeln. Er siedet unter geringer Zersetzung unter 12 mm Druck bei 207 bis 214° und gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung. Bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge wird er in Phenylglutaconsäure und Essigsäure gespalten, beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak verwandelt er sich in ein *Ammoniumsalz*, $C_{15}H_{20}N_2O_4$, aus welchem durch Salzsäure der ursprüngliche Methylphenylpyroncarbonsäure-Äthyläther regeneriert wird. Der endlich durch Vereinigung von Phenylpropiolsäure-Äthyläther mit Benzoylessigester in Gegenwart von Natriumäthylat entstehende *α-Pyron-α'γ-diphenyl-β'-carbonsäure-Äthyläther*, $C_{20}H_{16}O_4$, siedet unter 12 mm Druck gegen 270° und kristallisiert aus Alkohol in gut ausgebildeten, farblosen, bei 120 bis 121° schmelzenden Prismen. *Wt.*

Siegfried Ruhemann. Bildung von α-Pyronverbindungen und ihre Überführung in Pyridinderivate [1]). — Im Verfolg seiner Untersuchungen über die Bildung von α-Pyronverbindungen [2]) fand Verfasser, daß auch β-Diketone sich unter dem Einflusse von Natriumäthylat mit Phenylpropiolsäureester zu α-Pyronderivaten kondensieren. Der durch Überführen des Phenylmethyl-α-pyroncarbonsäure-Äthyläthers vermittelst alkoholischen Ammoniaks in das Additionsprodukt und Behandeln des aus diesem gewonnenen Silbersalzes mit Jodäthyl dargestellte *α-Hydroxy-α'-methyl-γ-phenylpyridin-β'-carbonsäure-Äthyläther* bildet ein gelbliches Öl, welches beim Destillieren 1 Mol. Alkohol abspaltet und dabei in den unter 10 mm Druck bei 270° siedenden und aus Alkohol in farblosen, bei 184° schmelzenden, in Alkohol leicht, in Äther wenig löslichen Nadeln kristallisierenden *Phenylmethylpyridoncarbonsäure-Äthyläther*, $C_{15}H_{15}NO_3$, übergeht. Die durch Verseifen des Esters mit konzentrierter Kalilauge erhaltene *Phenylmethylpyridoncarbonsäure*, $C_{13}H_{11}NO_3$, bildet, aus Alkohol kristallisiert, farblose, unter Kohlensäureentwickelung bei 240° schmelzende

[1]) Chem. Soc. J. 75, 411—416. — [2]) Daselbst, S. 245; vergl. das vorangehende Referat.

Prismen und geht beim Erhitzen auf 240 bis 245° in das farblose, bei 207 bis 208° schmelzende Nadeln darstellende *Phenylmethylpyridon*, $C_{12}H_{11}NO$, über, welches beim Behandeln mit Platinchlorid in salzsaurer Lösung ein in goldgelben Nadeln kristallisierendes *Platindoppelsalz*, $(C_{12}H_{11}NO_2)_2PbCl_6$, liefert. Der durch Überführung des bei der Kondensation von Phenylpropiolsäureester mit Benzoylessigester bei Gegenwart von Natriumäthylat entstehenden Diphenyl-α-pyroncarbonsäure-Äthyläthers mit Hilfe von alkoholischem Ammoniak in das Additionsprodukt und Behandeln des aus diesem gewonnenen Silbersalzes mit Jodäthyl erhaltene *α-Hydroxy-$\gamma\alpha'$-diphenylpyridin-β'-carbonsäure-Äthyläther* verwandelt sich beim Erhitzen unter Alkoholverlust in den *Diphenylpyridoncarbonsäure-Äthyläther*, $C_{20}H_{17}NO_3$, welcher unter 10 mm Druck unter geringer Zersetzung siedet und aus Alkohol in farblosen, bei 210° schmelzenden Prismen kristallisiert. Wird ein Gemisch äquivalenter Mengen Acetylaceton und Phenylpropiolsäureester 12 Stunden mit 0,5 g Natriumäthylat auf dem Wasserbade erwärmt, so erhält man als Produkt ein Gemisch von Diacetophenylcrotonsäure-Äthyläther und dem aus diesem durch Alkoholverlust entstehenden α-Pyronderivat, welches durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck getrennt wird. Der unter 10 mm Druck bei 193 bis 195° siedende *γ-Diaceto-β-phenylcrotonsäure-Äthyläther*, $C_6H_5-C[=CH-COOC_2H_5, -CH(COCH_3)_2]$, bildet ein gelbes, stark lichtbrechendes Öl und gibt mit Eisenchlorid eine tiefrote Färbung. Das unter 10 mm Druck bei 210 bis 220° siedende *γ-Phenyl-α'-methyl-β'-aceto-α-pyron*, $C_{14}H_{12}O_3$, kristallisiert aus Alkohol in farblosen, prismatischen, bei 128° schmelzenden Tafeln und gibt beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak ein aus 1 Mol. α-Pyronderivat und 2 Mol. Ammoniak bestehendes Additionsprodukt, welches ein weißes *Silbersalz* von der Formel $C_{14}H_{12}AgNO_3$ liefert. Wird Benzoylaceton an Stelle von Acetylaceton unter dem Einflusse von Natriumäthylat mit Phenylpropiolsäureester kondensiert, so erhält man die korrespondierende α-Pyronverbindung, das *Phenylbenzoylmethyl-α-pyron* oder *Diphenylacetyl-α-pyron*, $C_{19}H_{14}O_3$, welches unter 12 mm Druck zwischen 260 und 270° siedet, aus Alkohol in dicken, farblosen, bei 143 bis 144° schmelzenden Prismen kristallisiert und mit alkoholischem Ammoniak ein Additionsprodukt bildet, das ein *Silbersalz* von der Formel $C_{19}H_{16}AgNO_3$ liefert. *Wt.*

G. André. Über das Verhalten eines Gemisches von Pyridin mit Propionsäure, Essigsäure und Ameisensäure bei der Destil-

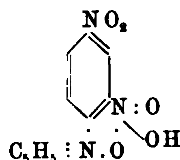
lation[1]). — Hierüber wurde schon im vorigen Jahre aus anderer Quelle berichtet[2]). *Min.*

E. Vongerichten. Notiz über das Pyridin-α-dinitrophenylchlorid[3]). — Versetzt man α-Dinitrochlorbenzol in alkoholischer Lösung mit einer Pyridinlösung, kühlt nach gelindem Erwärmen und Durchschütteln ab und fügt Natronlauge hinzu, so entsteht eine rotviolette Färbung. Die Reaktion beruht auf der leichten Additionsfähigkeit von α-Dinitrochlorbenzol an Pyridin und gestattet in einer wässerigen oder alkoholischen Lösung von Pyridin noch einen Pyridingehalt von $^1/_{10}$ Proz. mit Sicherheit nachzuweisen. Löst man α-Dinitrochlorbenzol in überschüssigem Pyridin, so scheidet sich allmählich ein *Additionsprodukt*, $C_{11}H_8O_4N_3Cl$, aus, welches aus Methylalkohol in langen, flachen Prismen, aus Eisessig in Nadeln kristallisiert und in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist. Silbernitrat gibt weiße Fällung, Platinchlorid und Goldchlorid geben gelbe, unlösliche Niederschläge $[(C_{11}H_8O_4N_3Cl)_2 PtCl_4$ und $C_{11}H_8O_4N_3Cl . AuCl_3]$. Beim Versetzen der wässerigen Chloridlösung mit frisch gefälltem Silberoxyd scheidet sich ein roter, kristallinischer Niederschlag ab, der sich mit rotvioletter Farbe in Natronlauge löst. Dieselbe Färbung erzeugt Natronlauge in den Lösungen des Chlorids direkt. Nach den Ergebnissen der Analyse liegt in dem roten Körper das Anhydrid der dem Chlorid entsprechenden Ammoniumbase, $(C_{11}H_8O_4N_3)_2O$, vor. Der Körper löst sich in Salzsäure in der Kälte in sehr geringer Menge auf. Beim Kochen entsteht allmählich eine gelbe Lösung. Konzentrieren derselben gibt eine braune Kristallmasse, die sich gegen Natronlauge und Natriumcarbonat gerade so verhält wie das ursprüngliche Chlorid. *Min.*

L. Spiegel. Zur Kenntnis des Dinitrophenylpyridinchlorids[4]). — Das Chlorid aus gewöhnlichem Dinitrochlorbenzol und Pyridin gibt ein in heißem Wasser äußerst schwer lösliches Goldsalz, welches aus heißem Wasser in goldglänzenden Schuppen vom Schmelzp. 169 bis 170° kristallisiert. Der rote, kristallinische Körper, der bei der Behandlung des Chlorids mit Alkalien entsteht, hat nach Verfasser die Zusammensetzung $C_{11}H_9O_5N_3$ der entsprechenden Ammoniumbase. Gail gibt diesem Körper die Konstitutionsformel:

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 278—284. — [2]) Compt. rend. 125, 1187; 126, 1105; JB. f. 1898, S. 2399. — [3]) Ber. 32, 2571—2572. — [4]) Daselbst, S. 2834—2836; vergl. auch vorsteh. Referat und Gustav Gail, Inaugural-Dissertation, Marburg 1899.



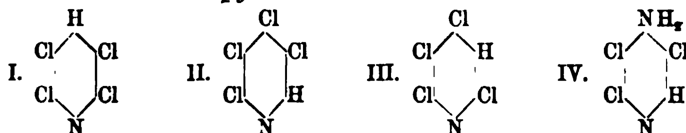
Verfasser nimmt dagegen Umwandlung der Dinitrobase in ein Nitrosophenolderivat an. Bei der Oxydation des Chlorids mit Kaliumpermanganat oder mit Chromsäure resultierte als einzig faßbares Produkt Dinitranilin. *Min.*

W. J. Sell und F. W. Dootson. Die Chlorderivate des Pyridins. Teil III. Die Einwirkung von Chlor auf Pyridinchlorhydrat[1]). — Im Verfolg ihrer Untersuchungen über die Einwirkung von Chlor auf Pyridin[2]) studierten die Verfasser die Einwirkung von Chlor auf Pyridinchlorhydrat. Dieses wurde durch Sättigen von Pyridin mit Salzsäuregas dargestellt und mehrere Wochen Chlorgas bei 115 bis 120° durch dasselbe durchgeleitet. Aus dem Reaktionsprodukte konnten ein bei 159 bis 160° schmelzendes Trichloraminopyridin, eine Verbindung, $C_{10}Cl_{11}HN_2$, welche unter dem Einflusse von Feuchtigkeit in eine andere Verbindung, $C_{10}Cl_9OHN_2$, übergeht, eine Verbindung, $C_{10}Cl_7OHN_2$, ein Dichlorpyridin, ein bei 21 bis 22° schmelzendes Tetrachlorpyridin und Pentachlorpyridin isoliert werden. Zu dem Ende wurde das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf destilliert, hierbei ging ein Öl über, während der Rückstand nach dem Erkalten einen braunen, guttaperchaähnlichen Kuchen bildete. Derselbe wurde nochmals aus gesättigter Sodalösung mit Wasserdampf destilliert, wobei *Trichloraminopyridin*, $C_5HNCl_3-NH_2$, überging, welches aus verdünntem Alkohol in federartigen, farblosen, bei 159 bis 160° schmelzenden Nadeln kristallisiert und beim Behandeln mit Platinchlorid in salzsaurer Lösung ein in kurzen, dicken, goldgelben Nadeln erscheinendes *Platinchloriddoppelsalz*, $(C_5HNCl_3-NH_2)_2 . H_2PtCl_6$, bildet. Wird das feste bezw. halbfeste Chlorierungsprodukt mit Chloroform behandelt und die Chloroformlösung verdunsten gelassen, so hinterbleibt ein *Körper*, $C_{10}Cl_{11}HN_2$, welcher bei 187 bis 188° schmilzt, in heißem Chloroform leicht, in kaltem Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Pyridin schwer löslich ist und sich beim Kochen mit Alkohol in eine *Verbindung*, $C_{10}Cl_9HON_2$, verwandelt, welche sehr schöne, stark lichtbrechende, farblose, bei 171 bis 172° schmelzende Kristalle bildet und in

[1]) Chem. Soc. J. 75, 979—986. — [2]) Daselbst 73, 432; JB. f. 1898, S. 2401 ff.

Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Eisessig leicht, in Alkohol schwer, und in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien nicht löslich ist. Wird das rohe Chlorierungsprodukt aus Alkohol umkristallisiert, so enthält die erste Kristallisation einen *Körper*, $C_{10}Cl_7OHN_2$, welcher bei 228° schmilzt und wahrscheinlich aus einem noch nicht isolierten Körper, $C_{10}Cl_9HN_2$, durch Einwirkung von Wasser entstanden ist. Das bei der Destillation des rohen Chlorierungsproduktes mit Wasserdampf erhaltene ölförmige Destillat wurde, wie früher schon (l. c.) beschrieben, behandelt und aus demselben folgende Verbindungen isoliert: 1. *Pentachlorpyridin*, 2. ein *Dichlorpyridin*, $C_5NH_3Cl_2$, welches aus verdünntem Alkohol in glänzenden, biegsamen, flachen, bei 66 bis 67° (uncorr.) schmelzenden Nadeln kristallisiert und als identisch mit dem von Koenigs und Geigy[1]) beschriebenen Dichlorpyridin befunden wurde, und endlich noch ein *Tetrachlorpyridin* vom Schmelzp. 21 bis 22°, welches unter 24 mm Druck bei 135 bis 137° überdestillierte. *Wt.*

W. J. Sell und F. W. Dootson. Die Chlorderivate des Pyridins. IV. Teil. Die Konstitution der Tetrachlorpyridine[2]). — Nachdem die Verfasser schon früher[3]) nachgewiesen hatten, daß von den von ihnen[4]) dargestellten drei theoretisch möglichen *Tetrachlorpyridinen* das bei 90 bis 91° schmelzende nach der Formel I konstituiert ist, zeigten sie, daß das bei 21 bis 22° schmelzende *Tetrachlorpyridin* die Konstitutionsformel II und das bei 74 bis 75° schmelzende *Tetrachlorpyridin* die Konstitutionsformel III besitzt.

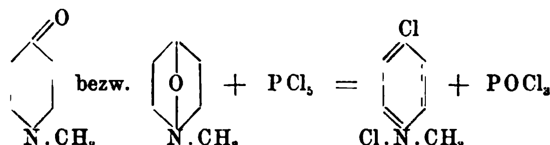


Das bei 21 bis 22° schmelzende Tetrachlorpyridin geht beim Behandeln mit Ammoniak in ein *Aminotrichlorpyridin* über, welches von dem von Stokes und Pechmann[5]) früher beschriebenen völlig verschieden ist und nach der Formel IV konstituiert sein muß, weil es die Aminogruppe in der γ-Stellung enthält, was sich daraus ergibt, daß dieses Aminotrichlorpyridin beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in ein Aminotetrachlorpyridin übergeführt wird, dessen Konstitution schon von Stokes und Pechmann (l. c.) festgestellt ist. *Wt.*

---

[1]) Ber. 17, 1833; JB. f. 1884, S. 644 ff. — [2]) Chem. News 80, 276. — [3]) Chem. Soc. J. 71, 1081; JB. f. 1897, S. 2497 ff. — [4]) Chem. Soc. J. 73, 432; JB. f. 1898, S. 2401. — [5]) Amer. Chem. J. 6, 377; JB. f. 1886, S. 748 ff.

Otto Fischer. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf N-Alkylpyridone und -chinolone. II[1]). — In der ersten Mitteilung[2]) hat Verfasser eine Methode beschrieben, α-Chlorpyridine und -chinoline durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid in der Hitze auf die Deckerschen N-alkylierten Pyridone und Chinolone zu gewinnen. Die weiteren Untersuchungen auf diesem Gebiete zeigten, daß die Reaktion eine allgemeine ist. Bei Anwendung von Phosphorpentabromid werden α-Brompyridine und -chinoline gewonnen. Bei den N-alkylierten γ-Pyridonen wird das Sauerstoffatom glatt durch zwei Chloratome ersetzt, ohne daß Chloralkyl sich abspaltet, z. B.:



Das gebildete γ-Chlorpyridinchlormethylat geht über 200° unter Abspaltung von Chlormethyl in γ-Chlorpyridin über. — *α-Chlorpyridin* (bearbeitet von W. Hoerger und R. Jaeger). Die als Ausgangsprodukte verwendeten N-Methyl- bezw. Äthylpyridone wurden nach der etwas modifizierten Methode von Decker dargestellt. Ihre Überführung in α-Chlorpyridin erfolgt am besten durch Erhitzen mit wenig Phosphoroxychlorid und etwa $2^1/_2$ Tln. Phosphorpentachlorid auf 150 bis 170°. Das α-Chlorpyridin besitzt bei 15° das spez. Gew. 1,205 und ist sehr beständig; bei energischer Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung geht es in Piperidin, beim Erhitzen mit Jodmethyl auf 100° in das *Jodmethylat* des *α-Jodpyridins*, $C_6H_7NJ_2$ (farblose Nadeln aus heißem Wasser, Schmelzp. 207° unter Zersetzung), über. Wird letzteres Jodid in verdünnter alkoholischer Lösung mit Anilin unter Druck auf 100° erhitzt, so entsteht das *α-Anilidopyridinjodmethylat*, $C_{12}H_{13}N_2J$ (weiße Nadeln aus Wasser), welches bei 176 bis 179° unter Zersetzung schmilzt. Durch Behandeln mit Chlorsilber entsteht das entsprechende *Chlormethylat*, $C_{12}H_{13}N_2Cl$ (Kristalle vom Schmelzp. 65°), welches ein Goldsalz, $C_{12}H_{13}N_2Cl.AuCl_4$, und ein Platinsalz (rotgelbe Nadeln vom Schmelzp. 214°) liefert. Beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak auf 220° geht das α-Chlorpyridin quantitativ in das zuerst von Marckwald[3]) dargestellte *α-Amidopyridin* vom Schmelzp. 56° über. Der *Harnstoff* des α-Amidopyridins,

[1]) Ber. 32, 1297—1307. — [2]) Ber. 31, 609; JB. f. 1898, S. 2405. — [3]) Ber. 26, 2188; 27, 1320; 31, 2496; JB. f. 1893, S. 1757; f. 1894, S. 2037; f. 1898, S. 2406.

$C_5H_4N.NH.CO.NH_2$, aus dem Chlorhydrat und Kaliumcyanat erhalten, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Prismen vom Schmelzp. 195°. Der *Dipyridylsulfoharnstoff*, $CS(NH.C_5H_4N)_2$, kristallisiert aus Wasser oder verdünntem Alkohol in farblosen Prismen vom Schmelzp. 147°. Die *o-Oxybenzylidenverbindung* des Amidopyridins (hellgelbe Nadeln aus Alkohol) schmilzt bei 69°, die *p-Nitrobenzylidenverbindung* bei 148°. *α-Anilidopyridin*, $C_{11}H_{10}N_2$, aus Chlorpyridin und Chlorzinkanilin bei 200° dargestellt, bildet farblose Blättchen vom Schmelzp. 108° und löst sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser und in Ligroin. Das Goldsalz, $C_{11}H_{10}N_2.HCl.AuCl_3$, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in rötlichen Prismen vom Schmelzp. 149°; das Platinsalz, $(C_{11}H_{10}N_2.HCl)_2PtCl_4$ (rötliches, kristallinisches Pulver aus Alkohol), schmilzt bei 202°. Das *Nitrosamin*, $C_{11}H_9ON_3$, kristallisiert in hellgelben Prismen vom Schmelzp. 102° und ist in organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Auch das *N-Benzylpyridon*, $C_{12}H_{11}ON$ (farblose, rhomboëderartige Kristalle vom Schmelzp. 75 bis 76°), welches ein Quecksilberchloridsalz, $C_{12}H_{11}ON.HgCl_2$ (weiße Nädelchen), vom Schmelzp. 124° liefert, geht beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 140 bis 150° unter Abspaltung von Benzylchlorid in α-Chlorpyridin über. — *α-Brompyridin aus N-Alkylpyridonen* (bearbeitet von L. Leidel). Beim Erhitzen von N-Methylpyridon mit Phosphorpentabromid auf 140 bis 150° entsteht vorwiegend Dibrompyridin. Bei Anwendung von Phosphoroxybromid als Verdünnungsmittel erhält man als Hauptprodukt *α-Monobrompyridin*, C_5H_4NBr, welches eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von aromatischem Geruch darstellt. Siedep. 192 bis 194°; spez. Gew. 1,657 bei 15°. Das Chlorhydrat kristallisiert in farblosen Nadeln, das Platinsalz in roten Nadeln, das Goldsalz in gelben Blättchen vom Schmelzp. 173°, das Quecksilberchloriddoppelsalz, $C_5H_4NBr + HgCl_2$, in weißen Nadeln. Das nebenbei entstehende *Dibrompyridin*, $C_5H_3NBr_2$, kristallisiert aus Alkohol in weißen Nadeln vom Schmelzp. 93° und ist in Alkohol sehr schwer löslich. Das Platinsalz bildet rote, nadelförmige Kristalle, das Goldsalz gelbe Kristalle, das Quecksilbersalz Nadeln. *α-Bromchinolin*, C_9H_6NBr, aus N-Methylchinolin, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 48° und ist mit dem von Claus und Pollitz[1]) dargestellten Körper identisch. — *α-Chlor-p-toluchinolin* (bearbeitet von P. Klitzsch). Diese Base von der Formel $C_{10}H_8NCl$ wurde aus dem *p-Toluchinolon*, $C_{11}H_{11}ON$ (derbe, farblose Tafeln aus Benzol vom Schmelzp. 90°),

[1]) J. pr. Chem. [2] 41, 41; JB. f. 1890, S. 1019.

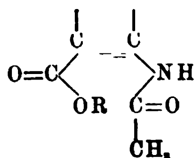
dargestellt. Sie kristallisiert aus verdünntem Alkohol in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 116° und löst sich sehr wenig in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln. Das Chlorhydrat, $C_{10}H_8NCl$, bildet farblose Nadeln, das Platinsalz gelbliche Blättchen. *p-Methyl-α-thiochinolin*, $C_{10}H_9NS$, bildet sich beim Erhitzen des α-Chlortoluchinolins mit Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung auf 150° unter Druck und kristallisiert aus Alkohol oder Benzol in gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 210°. Das *Jodäthylat* bildet gelbe Nädelchen (aus Alkohol-Äther), der *Methyläther* farblose Nadeln vom Schmelzp. 50°; das *Disulfid*, $C_{20}H_{16}N_2S_2$, aus dem Methylthiochinolin und Wasserstoffsuperoxyd erhalten, kristallisiert aus heißem Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 195°. Aus dem Methyl-α-naphtochinolon und Methyl-β-naphtochinolon wurden durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 180° dargestellt: *α-Chlor-α-naphtochinolin*, $C_{13}H_8NCl$, farblose Nädelchen (aus verdünntem Alkohol) vom Schmelzp. 105°, und *α-Chlor-β-naphtochinolin*, $C_{13}H_8NCl$, farblose Nadeln (aus verdünntem Alkohol) vom Schmelzp. 118°. *Min.*

Otto Fischer und Karl Demeler. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf N-Alkylpyridone und -chinolone. III.[1]). — Wie in der zweiten Abhandlung[2]) bereits erwähnt wurde, wird bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Alkyl-γ-pyridone der Sauerstoff durch zwei Chloratome ersetzt, ohne daß Chloralkyl sich abspaltet; z. B. gibt γ-Methylpyridon bei 125 bis 130° das *γ-Chlorpyridinchlormethylat*, $C_6H_7NCl_2$, welches sich aus Alkohol auf Ätherzusatz in farblosen, sehr hygroskopischen Nadeln abscheidet; es zersetzt sich über 200° unter Bildung von Chlormethyl, Salzsäure und γ-Chlorpyridin. Das Goldsalz, $C_6H_7NCl_2 . AuCl_3$ (goldgelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol), schmilzt bei 188 bis 190°; das Platinsalz, $(C_6H_7NCl_2)_2PtCl_4$, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in rotgelben Nadeln. Durch Erwärmen des γ-Chlorpyridinchlormethylats mit Anilin auf dem Wasserbade in konzentrierter, wässeriger Lösung bildet sich das in Wasser leicht lösliche *Anilidopyridinchlormethylat*, welches als Goldsalz, $C_{12}H_{13}N_2Cl . AuCl_3$ (orangefarbige Nadeln aus verdünntem Alkohol, Schmelzp. 133°), und als Platinsalz, $(C_{12}H_{13}N_2Cl)_2PtCl_4$ (hellgelbe, verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 197°), analysiert wurde. — Das N-Methylacridon vom Schmelzp. 202 bis 203° (Decker[3]) gibt 190° an) geht beim Erwärmen mit einem Gemisch von Phosphoroxychlorid und Phosphorpenta-

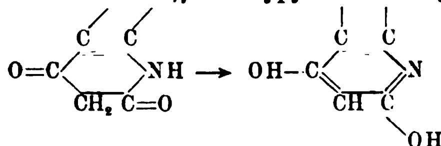
[1]) Ber. 32, 1307—1311. — [2]) Vergl. vorstehendes Referat. — [3]) J. pr. Chem. [2] 45, 193; JB. f. 1892, S. 1218 ff.

chlorid auf 120 bis 130° in das *γ-Chloracridinchlormethylat*, $C_{14}H_{11}NCl_2$, über, welches eine mikrokristallinische, sehr hygroskopische Masse bildet. Die wässerige Lösung der Substanz fluoresciert smaragdgrün und scheidet schon nach mehrstündigem Stehen zurückgebildetes N-Methylacridon ab. Das Goldsalz des Chlormethylats, $C_{14}H_{11}NCl_2 . AuCl_3$ (orangefarbige Nadeln aus Wasser), schmilzt bei 227°, das Platinsalz (gelber, kristallinischer Niederschlag) bei 224 bis 225°. *γ-Anilidoacridinchlormethylat*, $C_{20}H_{17}N_2Cl$, aus dem Chlormethylat und Anilin entstanden, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in gelben, seideglänzenden Prismen vom Schmelzp. 235° und gibt ein Goldsalz, $C_{20}H_{17}N_2Cl . AuCl_3$ (goldgelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol), vom Schmelzp. 182 bis 183° und ein Platinsalz (rotgelbe Nadeln) vom Schmelzp. 242°. Die Base des γ-Anilidoacridinchlormethylats, $C_{20}H_{16}N_2$, kristallisiert aus 50proz. Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 162 bis 163°. Das *γ-Naphtalidoacridinchlormethylat*, $C_{24}H_{19}N_2Cl$, bildet aus verdünntem Alkohol rotgelbe Nadeln vom Schmelzp. 184 bis 185°; das Goldsalz, $C_{24}H_{19}N_2Cl$ (braunrote Nadeln), schmilzt bei 166 bis 167°; das Platinsalz, $(C_{24}H_{19}N_2Cl)_2PtCl_4$, kristallisiert in ziegelroten, schiefen Oktaëdern vom Schmelzp. 256°. Die Base des Chlormethylats, $C_{24}H_{18}N_2$, ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol leicht löslich und kristallisiert aus verdünntem Alkohol in roten Nadeln vom Schmelzp. 177°. *Min.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Derivaten des *α,γ*-Dioxypyridins. [D. R.-P. Nr. 102894][1]). — Durch Einwirkung von Natrium oder Natriumalkoholat können Substanzen, welche den Komplex:



enthalten, in Derivate des *α,γ*-Dioxypyridins übergeführt werden



So liefert Acetanthranilsäureester *γ-Oxycarbostyril*; ebenso können Acetamidocrotonsäureester und Acetamidoisophtalsäureester ver-

[1]) Patentbl. 20, 411.

arbeitet werden. Durch die leichte Überführbarkeit der erhaltenen Verbindungen in Isatin und Homologe desselben sind sie von Wichtigkeit für die Synthese von *Indigofarbstoffen*. *Sd.*

Paul Murrill. Haloide und Perhaloide der Picoline[1]. — Verfasser stellte zuerst normale Picolinjodide dar. Das schon von Ramsay 1876 beschriebene *α-Picolinmethyljodid*, $C_5H_4(CH_3)N-CH_3J$, wurde durch Behandeln von Picolin mit Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt und aus absolutem Alkohol in langen, weißen, bei 224° schmelzenden Nadeln kristallisiert erhalten. Die isomeren β- und γ-Verbindungen konnten nicht in reinem Zustande erhalten werden. Das schon 1855 von Anderson dargestellte *α-Picolinäthyljodid*, $C_6H_7N-C_2H_5J$, bildet sich beim Erhitzen von Picolin mit Jodäthyl im Wasserbade und stellt, aus absolutem Alkohol kristallisiert, große, farblose oder schwach gelb gefärbte, bei 123° schmelzende Tafeln dar. Das *Picolinpropyljodid*, $C_6H_7N-C_3H_7J$, erscheint in gelben, bei 77° schmelzenden Nadeln. Das *Picolinisopropyljodid*, $C_6H_7N-C_3H_7J$, bildet bei 142° schmelzende Nadeln. Das *Picolinbutyljodid*, $C_6H_7N-C_4H_9J$, stellt strohgelbe, bei 98° schmelzende Kristalle dar. Das *Picolinisobutyljodid*, $C_6H_7N-C_4H_9J$, ist ein bei — 15° noch nicht erstarrender, hellgelber Sirup. Die *Verbindung des Picolins mit sekundärem Butyljodid*, $C_6H_7N-C_4H_9J$, stellt einen hellgelben, bei 0° kristallinisch erstarrenden Sirup dar. Die *Verbindung des Picolins mit tertiärem Butyljodid* schmilzt bei 98° und scheint ein Gemisch zu sein. Mit tertiärem Butylchlorid reagiert Picolin nicht. Das *Picolinisoamyljodid*, $C_6H_7N-C_5H_{11}J$, stellt strohgelbe, würfelförmige, bei 120° schmelzende Kristalle dar. Das *Picolinallyljodid*, $C_6H_7N-C_3H_5J$, bildet einen hell strohgelb gefärbten, bei 0° kristallinisch erstarrenden Sirup. Das beim Einleiten trockener, gasförmiger Jodwasserstoffsäure in Picolin unter starker Kühlung durch eine Kältemischung sich bildende *Picolinjodhydrat*, $C_6H_7N.HJ$, ist eine weiße, schneeähnliche, ziemlich unbeständige Masse. — Perjodide: Das beim Behandeln des Picolinjodhydrats mit Jod in alkoholischer Lösung entstehende *Picolinhydrodijodid*, $C_6H_7N-HJ-J$, bildet dunkelbraune, unscharf bei 95° schmelzende Prismen. Das durch Versetzen von Picolinjodhydrat mit 2 Äqu. Jod in alkoholischer Lösung dargestellte *Picolinhydrotrijodid*, $C_6H_7N.HJ.J_2$, erscheint in dunkelbraunen, oktaëdrischen, bei 44° schmelzenden Kristallen. Das *Picolinhydropentajodid*, $C_6H_7N.HJ.J_4$, ist ein dickes, grünlichschwarzes, bei —25° nicht erstarrendes Öl. Das *α-Picolinmethyl-*

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 828–854.

trijodid, $C_6H_7N{-}CH_3J{-}J_2$, kristallisiert in blauschwarzen, bei 134° schmelzenden Tafeln. Das *β-Picolinmethyltrijodid*, $C_6H_7N.CH_3J.J_2$, stellt braune, bei 36° schmelzende Tafeln dar. Das *γ-Picolinmethyltrijodid*, $C_6H_7N.CH_3J.J_2$, bildet hellbraune, hexagonale, bei 101° schmelzende Tafeln. Das *α-Picolinmetylpentajodid*, $C_6H_7N.CH_3J.J_4$, erscheint in blauschwarzen, flachen, bei 60° schmelzenden Nadeln. Das *β-Picolinmethylpentajodid*, $C_6H_7N.CH_3J.J_4$, ist ein bei — 25° nicht fest werdendes, braunschwarzes Öl. Das *γ-Picolinmethylpentajodid*, $C_6H_7N.CH_3J.J_4$, stellt zarte, stahlblaue, bei 63° schmelzende Nadeln dar. Das *α-Picolinmethylheptajodid*, $C_6H_7N.CH_3J.J_6$, kristallisiert in dunkelgrünen, bei 57° schmelzenden Tafeln. Das *γ-Picolinheptajodid*, $C_6H_7N.CH_3J.J_6$, ist ein bei — 25° noch nicht erstarrendes, dunkelbraunes Öl. Das *α-Picolinäthylpentajodid*, $C_6H_7N.C_2H_5J.J_6$, erscheint als grünschwarzes, bei — 25° noch nicht erstarrendes Öl. Das *γ-Picolinäthylpentajodid* bildet wahrscheinlich bei 80° schmelzende, sehr lange, fast schwarze Nadeln. Das *Picolinpropyltrijodid*, $C_6H_7N.C_3H_7J.J_2$, kristallisiert in feinen, bei 16° schmelzenden Nadeln. Das *Picolinpropylpentajodid*, $C_6H_7N.C_3H_7J.J_4$, ist ein grünschwarzes, bei — 25° noch nicht erstarrendes Öl. Das *Picolinisopropyldijodid*, $C_6H_7N.C_3H_7J.J$, bildet hellbraune, bei 106° schmelzende Würfel. Das *Picolinisopropyltrijodid*, $C_6H_7N.C_3H_7J.J_2$, stellt hellbraune, lange, seideglänzende, bei 60° schmelzende Nadeln dar. Das *Picolinisopropylpentajodid*, $C_6H_7N.C_3H_7J.J_4$, ist ein bei — 25° noch nicht erstarrendes, grünlich schwarzes Öl. Das *Picolinbutyltrijodid*, $C_6H_7N.C_4H_9J.J_2$, kristallisiert in hellbraunen, langen, flachen, bei 33° schmelzenden Nadeln. Das *Picolinbutylpentajodid*, $C_6H_7N.C_4H_9J.J_4$, stellt ein dunkelbraunes, bei — 20° nicht erstarrendes Öl dar. Das *Picolinisobutyltrijodid*, $C_6H_7N.C_4H_9J.J_2$, ist ein dunkelbraunes, bei — 15° nicht fest werdendes Öl, und das *Picolinisobutylpentajodid*, $C_6H_7N.C_4H_9J.J_4$, ein braunschwarzes, bei — 20° nicht erstarrendes Öl. Die *Verbindung von Picolin mit sekundärem Butyltrijodid*, $C_6H_7N.C_4H_9J.J_2$, bildet ein braunes, bei 0° nicht erstarrendes Öl und die *Verbindung von Picolin mit sekundärem Butylpentajodid*, $C_6H_7N.C_4H_9J.J_4$, ein grünschwarzes, bei 0° nicht erstarrendes Öl. Tertiäre Butylsalze des Picolins wurden nicht erhalten. Das *Picolinisoamyldijodid*, $C_6H_7N.C_5H_{11}J.J$, erscheint in hellbraunen, bei 96° schmelzenden Tafeln, das *Picolinisoamyltrijodid*, $C_6H_7N.C_5H_{11}J.J_2$, in hellbraunen, bei 22° schmelzenden Tafeln und das *Picolinisoamylpentajodid*, $C_6H_7N.C_5H_{11}J.J_4$, als ein braunschwarzes, bei — 25° nicht erstarrendes Öl. Das *Picolinallyltrijodid*, $C_6H_7N.C_3H_5J.J_2$, kristallisiert in rötlich braunen,

bei 62° schmelzenden Nadeln und das *Picolinallylpentajodid*, $C_6H_7N.C_3H_5J.J_4$, ist ein grünschwarzes, bei — 25° nicht erstarrendes Öl. — Normale Chloride: Das schon 1846 von Anderson und 1876 von Ramsay dargestellte *Picolinchlorhydrat*, $C_6H_7N.HCl.{}^1/_2H_2O$, bildet weiße, außerordentlich zerfließliche, sehr beständige und unter Verlust des Kristallwassers unzersetzt destillierende Kristalle. Im wasserhaltigen Zustande scheint es bei etwa 200° und im wasserfreien Zustande bei etwa 80° zu schmelzen. Das *α-Picolinmethylchlorid*, $C_6H_7N.CH_3Cl.H_2O$, stellt eine weiße, kristallinische, bei ungefähr 70° schmelzende, zerfließliche Masse dar. — Normale Bromide: Das *Picolinbromhydrat*, $C_6H_7N.HBr$, bildet sehr zerfließliche, weiße, bei 187° schmelzende Kristalle. Das *Picolinmethylbromid*, $C_6H_7N.CH_3Br$, kristallisiert in langen, farblosen, bei 217° schmelzenden Nadeln. Das *Picolinäthylbromid*, $C_6H_7N.C_2H_5Br$, erscheint in durchsichtigen, etwas zerfließlichen, farblosen, bei 97° schmelzenden Kristallen. — Perbromide: Das *Picolinhydrodibromid*, $C_6H_7N.HBr.Br$, bildet rote, rhomboëdrische, bei 76° schmelzende Kristalle. Das *Picolinhydrotribromid*, $C_6H_7N.HBr.Br_2$, ist ein durchsichtiges, tief rot gefärbtes, bei — 15° nicht fest werdendes Öl. Das *α-Picolinmethyltribromid*, $C_6H_7NCH_3Br.Br_2$, stellt orangegelbe, bei 111° schmelzende Tafeln dar. Das *Picolinäthyltribromid*, $C_6H_7N.C_2H_5Br.Br_2$, erscheint als durchsichtiges, tief rotes, nicht erstarrendes Öl. — Jodobromide: Das *Picolinhydrojodidbromid*, $C_6H_7N.HJ.Br$, bildet dunkelrote, bei 68° schmelzende Kristalle. Das *Picolinhydrojodiddibromid*, $C_6H_7N.HJ.Br_2$, erscheint in dunkelroten, bei 58° schmelzenden Kristallen. Das *α-Picolinmethyljodiddibromid*, $C_6H_7N.CH_3J.Br_2$, kristallisiert in zarten, orangeroten, 2 bis 3 Zoll langen, bei 121,5° schmelzenden Nadeln. Das *α-Picolinmethyljodidjodobromid*, $C_6H_7N.CH_3J.JBr$, kristallisiert in langen, flachen, rötlich braunen, bei 113° schmelzenden Nadeln. Das *Picolinallyljodiddibromid*, $C_6H_7N.C_3H_5J.Br_2$, bildet orangegelbe, bei 84° schmelzende Tafeln. — *Aminperhaloide:* Das *Picolindibromid*, $C_6H_7N.Br_2$, entsteht beim Behandeln von Picolin in Chloroformlösung mit Brom und erscheint in kleinen Nadeln. Das in gleicher Weise durch Behandeln von Picolin in Chloroformlösung mit Chlorjod gewonnene Picolinjodochlorid, $C_6H_7N.JCl$, bildet lange, gelbe Nadeln. Beide Verbindungen sind schon von Ramsay dargestellt. Ein *Picolinperjodid*, $C_6H_7N.J_4$, wurde in reinem Zustande nicht gewonnen. Zum Schluß beschrieb Verfasser noch kurz die von ihm zur Bestimmung der Halogene in den hier beschriebenen Verbindungen angewandten Analysenmethoden. *Wt.*

Arnold Hess. Einige Derivate des Picolins[1]). — Das von Knoevenagel und Fries[2]) dargestellte *α,γ-Dioxy-α-picolin* liefert bei der Behandlung mit salpetriger Säure ein *Nitrosoderivat*, welches aus Alkohol oder Aceton in glänzenden, braunen Schuppen kristallisiert, sich bei längerem Kochen mit Alkohol oder Aceton zersetzt. Das Nitrosoderivat ist in Wasser leicht löslich, in Ligroin und Benzol unlöslich und löst sich in Soda und Natronlauge mit grüner Farbe. Bei der Reduktion dieses Nitrosoderivates mit Zinnchlorür und konzentrierter Salzsäure bei Wasserbadtemperatur erhielt Verfasser an Stelle des erwarteten Amidooxypicolins ein *Trioxypicolin*, $C_6H_7O_3N$, welches schwach violett gefärbte Nadeln vom Schmelzp. 263 bis 265° bildet. Mit Eisenchlorid gibt die wässerige Lösung der Base eine intensive Blaufärbung, die durch Alkalien in Rot, durch Säuren in Grün umschlägt. Beim Erwärmen der neutralen Lösung verschwindet die anfänglich an Intensität zunehmende blaue Farbe vollständig, erscheint aber beim Erkalten wieder. Das Chlorhydrat der Base bildet große, rhombische Kristalle, enthält Kristallwasser und schmilzt bei 85 bis 90°. Die Base vom Schmelzp. 263° ist nicht identisch mit dem von Sedgwick und Collie[3]) durch Oxydation von Dioxypicolin erhaltenen Trioxypicolin. *Min.*

Hugo Ludwig Fulda. Zur Kenntnis der Benzoylpyridincarbonsäure[4]). — Verfasser hat zu konstatieren versucht, ob den Oximen der von Freund[5]) und Jeiteles[6]) gewonnenen Ketone verschiedene Konstitutionen zuzuschreiben oder ob diese Ketone identisch seien, beiden also die Formel eines *β-Phenylpyridylketons* zukomme. Bei der Darstellung des Ketons und des Ketoxims konnte Verfasser die Beobachtungen von Freund bestätigen. Das Kondensationsprodukt aus Cinchomeronsäureanhydrid und Benzol spaltet bei etwa 260° Kohlensäure ab, und bei etwa 300° destilliert das Keton, welches zu Kristallen vom Schmelzp. 63 bis 65° erstarrt. Aus diesem Keton wurde ein Oxim vom Schmelzp. 163 bis 164° erhalten, welches bei der Umlagerung in das niedriger schmelzende stereoisomere Oxim, ein Produkt vom Schmelzp. 140 bis 164° (wahrscheinlich ein Gemisch beider Modifikationen), überging. Reines umgelagertes Oxim von konstantem Schmelzpunkte konnte nicht erhalten werden. Das zum Vergleiche herangezogene Keton von Jeiteles konnte nicht zum Erstarren gebracht werden. Zur Fest-

---

[1]) Ber. 32, 1985—1987. — [2]) Ber. 31, 767; JB. f. 1898, S. 2393. — [3]) Chem. Soc. J. 67, 412; JB. f. 1895, S. 2379. — [4]) Monatsh. Chem. 20, 762—765; Wien. Akad. Ber. 108, 515—518. — [5]) Monatsh. Chem. 18, 447; JB. f. 1897, S. 2496. — [6]) Monatsh. Chem. 17, 515; JB. f. 1896, S. 1767.

stellung der Konstitution der Freundschen Ketonsäure untersuchte Verfasser die Oxydation des aus dem Kondensationsprodukte erhaltenen Ketons. War das β-Carboxyl in Reaktion getreten, so mußte als Oxydationsprodukt Nicotinsäure, im anderen Falle Isonicotinsäure erhalten werden. Bei der Oxydation mit 4proz. Permanganatlösung erhielt Verfasser in sehr geringer Menge Isonicotinsäure. Dem Kondensationsprodukte aus Cinchomeronsäure und Benzol kommt mithin die Formel einer γ-*Benzoylnicotinsäure* zu. *Min.*

W. J. Sell und H. Jackson. Die Synthese einiger β,β'-Dipyridylderivate der Citrazinsäure [1]). — Die Verfasser haben die früher von Sell und Easterfield [2]) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Citrazinsäure erhaltenen Körper einer weiteren Untersuchung unterzogen. Die β'-*Nitrosocitrazinsäure*, $C_6H_4N_2O_5 . H_2O$, entsteht, wie schon früher (l. c.) beschrieben, beim Durchleiten von Salpetrigsäure-Dämpfen durch in Wasser aufgeschlemmte Citrazinsäure und geht beim Kochen mit Acetylchlorid und einigen Tropfen Essigsäureanhydrid in die grauweiße, außerordentlich explosive Kristalle darstellende *Acetylverbindung*, $C_6H_3N_2O_5(COCH_3)$, über. Eine Benzoylverbindung ließ sich nicht erhalten. Bei der Oxydation mit Salpetersäure verwandelt sie sich in die ebenfalls (l. c.) schon beschriebene *Dinitrosodihydroxydioxy-β,β'-dipyridyldicarbonsäure*, $(C_6H_2NO_5)_2$, welche ein in goldgelben Nadeln kristallisierendes *Hydroxylaminsalz*, $(C_6H_5N_3O_6)_2$, gibt. Das bei der Reduktion der Nitrosocitrazinsäure und ebenso auch bei der Einwirkung von Kaliumnitrit und einer verdünnten Säure auf Citrazinsäure sich bildende, eine schöne bronzegrüne Verbindung darstellende *Tetrahydrodioxy-β,β'-dipyridyl*, $C_{10}H_6N_2O_6$, geht beim halbstündigen Kochen mit Benzoylchlorid in die *Benzoylverbindung*, $C_{10}H_2N_2O_6(COC_6H_5)_4$, über, welche in dunkelbraunen, undurchsichtigen Tafeln erscheint. Beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas gelbem Phosphor verwandelt es sich in die α,α'-*Diglutarsäure*, $(C_5H_7O_4)_2$=(COOH–CH–CH$_2$–CH$_2$–COOH)(–COOH–CH–CH$_2$–CH$_2$–COOH). Der *Dimethyläther* derselben, $C_{12}H_{18}O_8$, bildet feine, weiße, bei 133° schmelzende Nadeln. Das beim Behandeln des Tetrahydroxydioxy-β,β'-dipyridyls mit Salpetersäure entstehende *Dihydroxy-β,β'-dipyridyldi-p-chinon*, $(C_5H_2NO_2)_2$, gibt beim Behandeln mit Hydroxylaminchlorhydrat

[1]) Chem. Soc. J. 75, 507—518. — [2]) Daselbst 63, 1036; JB. f. 1893, S. 1762 f.; f. 1894, S. 2051 ff.

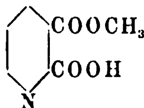
in einer Lösung von konzentrierter Salzsäure ein *Dioxim* $C_{10}H_4N_2O_4(NOH)_2$, in Gestalt eines schönen, blutroten Körpers und ein einen grünlichgelben kristallinischen Niederschlag darstellendes *Semicarbazon*, $C_{10}H_4N_2O_4(N_3H_3CO)_2$. Das beim Behandeln des Tetrahydrodioxy-β,β'-dipyridyls mit Zinnchlorür oder mit Zinn und Salzsäure gewonnene *Hexahydroxy-β,β'-dipyridyl*, $C_{10}H_8N_2O_6$, bildet eine weiße, kristallinische, bei 185° schmelzende *Benzoylverbindung*, $C_{10}H_2N_2O_6(COC_6H_5)_6$. Das beim 15 Minuten langen Erhitzen von Tetrahydrodioxy-β,β'-dipyridyl mit Chlorsulfonsäure auf 100° entstehende *Dichlordihydroxy-β,β'-dipyridylenoxyd*, $C_{10}H_4N_2Cl_2O_3$, kristallisiert aus Eisessig in mikroskopischen, feinen, in Alkohol, Äther und Aceton leicht, in Wasser nicht löslichen Nadeln. Das *Natriumsalz*, $C_{10}H_2N_2Cl_2O_3Na_2 . 3H_2O$, ist eine weiße, 3 Mol. Kristallwasser enthaltende, kristallinische Verbindung. Die *Acetylverbindung*, $C_{10}H_2N_2Cl_2O_3(COCH_3)_2$, erscheint in weißen, glimmerartigen Schuppen. Die *Benzoylverbindung*, $C_{10}H_2N_2Cl_2O_3(COC_6H_5)_2$, bildet Büschel weißer Nadeln. *Wt.*

A. Ladenburg. Über die Einwirkung von Äthylenjodür auf Pyridin [1]). — Verfasser hat früher [2]) eine Methode zur Einführung von Alkylen in das Pyridin, Chinolin und deren Homologen beschrieben. Bei dem Versuche, die Reaktion auf zweiwertige Alkylene zu erweitern, wurde beobachtet, daß selbst bei 300 bis 320° Äthylenjodür auf Pyridin nicht einwirkt. Erhitzt man aber Pyridin (5,5 g) mit Dijodäthan-1,2 (16 g) und absolutem Alkohol (2 g) auf 310 bis 320° 10 Stunden lang, so entstehen höher siedende Basen. Aus dem Reaktionsprodukt wurden durch fraktionierte Destillation gewonnen: 1. Pyridin (Siedep. 115 bis 120°); 2. α-Äthylpyridin (Siedep. 146 bis 153°); 3. γ-Äthylpyridin (Siedep. 160 bis 168°). Aus diesem Resultat schließt Verfasser, daß die Äthylpyridine nicht direkt aus Pyridin und Äthylenjodür entstehen, sondern daß die bei der Zersetzung des letzteren entstehende Jodwasserstoffsäure aus dem zugesetzten Alkohol Jodäthyl bildet, welches auf das Pyridin in bekannter Weise reagiert. *α-Äthylpyridin*, C_7H_9N. Corr. Siedep. 148,65; Dichtigkeit bei 0° = 0,9502 (früher 0,9498), bei 17° = 0,9371. Das Platindoppelsalz (Blättchen) schmilzt unter Aufschäumen bei 165 bis 167° (früher 164°); das Quecksilberdoppelsalz, $C_7H_9N . HCl . 2HgCl_2$, kristallisiert aus Wasser in langen Nadeln vom Schmelzp. 103 bis 106°. Die Base lieferte bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Picolinsäure, bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol

[1]) Ber. 32, 42—46. — [2]) Ber. 16, 1410.

das bekannte α-Äthylpiperidin, $C_7H_{15}N$, vom Siedep. 143 bis 145°. *γ-Äthylpyridin*, C_7H_9N. Siedep. 164 bis 165° (früher 164 bis 166°); spez. Gew. bei 0° = 0,9557 (früher 0,9522), bei 20° = 0,9417 (früher 0,9358). Das Platindoppelsalz bildet glänzende Blättchen oder Prismen vom Schmelzp. 213° (früher 208°), das Goldsalz glänzende Prismen vom Schmelzp. 145° (früher 138°), das Quecksilbersalz Blätter vom Schmelzp. 150 bis 152° (früher 150°). Bei der Oxydation der Base mit Permanganat wurde Isonicotinsäure vom Schmelzp. 299,5° erhalten. *Min.*

Alfred Kirpal. Über die Ester der Chinolinsäure und Cinchomeronsäure [1]). — Die Resultate der vom Verfasser früher [2]) durchgeführten Untersuchungen der Leitfähigkeit der isomeren Ester der Papaverinsäure standen nicht in Übereinstimmung mit der Annahme, daß bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Papaverinsäureanhydrid die stärkere Carboxylgruppe esterifiziert wird. Verfasser hat daher andere, stickstoffhaltige Polycarbonsäuren von asymmetrischer Struktur in bezug auf ihre Esterbildung und deren Leitfähigkeit untersucht. *Chinolinsäure-β-methylester*, $C_7H_4O_3N.OCH_3$, entsteht durch Erhitzen von Chinolinsäureanhydrid mit Methylalkohol und einigen Tropfen Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade unter Rückfluß. Er bildet farblose, rhomboëdrische Kristalle, ist leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, löslich in Benzol, Äther und Chloroform, kristallisiert aus Wasser mit 1 Mol. Kristallwasser und schmilzt, aus Essigester umkristallisiert, bei 123°. Beim Kochen mit Alkohol und einigen Tropfen Schwefelsäure entsteht der neutrale Ester; beim Erhitzen über den Schmelzp. bildet sich unter Kohlensäureabspaltung Nicotinsäuremethylester vom Schmelzp. 38°. Dem Chinolinsäure-β-methylester kommt folgende Formel zu:

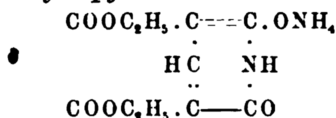


In seinem Verhalten gegen Metallsalzlösungen zeigt der Ester große Ähnlichkeit mit Picolinsäure. Während bei der Papaverinsäure die isomeren Ester sehr leicht darzustellen sind, ist es dem Verfasser mit Hilfe der bei letzteren angewandten Esterifizierungsmittel weder bei der Chinolinsäure noch bei der Cinchomeronsäure gelungen, solche Isomeren zu erhalten. Auch aus Chinolin-

[1]) Monatsh. Chem. 20, 766—778; Wien. Akad. Ber. 108, 519—531. — [2]) Monatsh. Chem. 18, 461; JB. f. 1897, S. 2509.

säureanhydrid und Natriummethylat bildet sich der bekannte β-Methylester. *Chinolinsäure-β-äthylester*, $C_7H_4O_3N(OC_2H_5)+H_2O$, wurde wie der Methylester aus Anhydrid dargestellt und kristallisiert aus Benzol in Blättchen vom Schmelzp. 132°, aus Wasser in hellen Prismen. *Ester der Cinchomeronsäure.* Wird Cinchomeronsäure mit Essigsäureanhydrid und nachher unter Zusatz von überschüssigem Methylalkohol abermals gekocht, so entsteht ein *Monomethylester*, $C_7H_4O_3N(OCH_3)$, welcher bei 172° schmilzt, aus Methylalkohol in rhomboëdrischen Kristallen, aus Wasser in weißen, seideglänzenden Nadeln kristallisiert und beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Kohlensäureabspaltung Pyridin liefert. Dieser Cinchomeronsäuremonomethylester, welcher wahrscheinlich das Methyl in γ-Stellung enthält, zeigt in seinem Verhalten gegen Metallsalze eine große Übereinstimmung der Reaktionen mit Nicotinsäure. *Cinchomeronsäuredimethylester* wird durch Einleiten von Salzsäure in eine Suspension von Säure in Methylalkohol auf dem Wasserbade erhalten und ist ein lichtgelb gefärbtes Öl, das selbst bei einem Drucke von 15 mm nicht unzersetzt siedet; das weiße Chlorhydrat des Esters schmilzt bei 141° unter Salzsäureabspaltung. *Min.*

M. Guthzeit. Über das Ammoniumsalz des 2,6-Dioxydinicotinsäureesters[1]). — Die von Errera[2]) durch Kochen der weingeistigen Lösung von αγ-Dicyanglutaconsäureester erhaltene und als symmetrisches Diamid des Dicarboxylglutaconsäureesters aufgefaßte Verbindung ist auf Grund der vom Verfasser erhaltenen Resultate als Ammoniumsalz des *2,6-Dioxydinicotinsäure-* bezw. des *α-Oxy-α'-ketodihydropyridin-Δ^{3,5}-dicarbonsäureesters*,

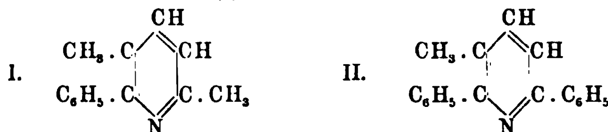


zu betrachten. Durch Einleiten von Ammoniakgas in die alkoholische Lösung des Dioxydinicotinsäureesters entsteht ein Ammoniumsalz, $C_{11}H_{16}O_6N_2$, welches mit dem von Errera beschriebenen Produkt identisch ist. Beide Verbindungen verkohlen beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, geben beim Schütteln mit Natronlauge Ammoniakgeruch, regenerieren beim Behandeln mit Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur den bei 199 bis 200° schmelzenden Dioxydinicotinsäureester; konzentrierte Schwefelsäure löst beide Proben leicht auf; beim Verdünnen mit Wasser scheidet

[1]) Ber. 32, 779–782. — [2]) Ber. 31, 1241; JB. f. 1898, S. 2415.

sich der Dioxydinicotinsäureester wieder ab. Beide Proben fallen aus kochender 50proz. Essigsäure unverändert aus. Das entsprechende, aus in starker Essigsäure gelöstem Silberacetat und freiem Ester in der Wärme direkt dargestellte Silbersalz $C_{11}H_{12}O_6NAg$, ist seideglänzend und fast weiß. Es gelang auch, auf gleichem Wege, aber bei Einwirkung in der Kälte, ein hellgelbes Kupfersalz, $C_{22}H_{24}O_{12}N_2Cu$, zu erhalten. *Min.*

M. Scholtz. Überführung der Oxime ungesättigter Ketone in Pyridinderivate (II. Mitteilung)[1]. — Wie Verfasser in der ersten Mitteilung[2]) gezeigt hat, gehen die Oxime mit der Atomverkettung .CH:CH.CH:CH.C:N.OH bei der trockenen Destillation in substituierte Pyridine über. Um die Allgemeinheit der Reaktion auch bei solchen Oximen zu prüfen, bei denen ein Wasserstoffatom des obigen Komplexes substituiert ist, wurde das Verhalten des Methylcinnamylidenacetoxims und des Methylcinnamylidenacetophenonoxims bei der trockenen Destillation untersucht. Es findet auch hier Abspaltung von Wasser unter Bildung von Pyridinderivaten statt, und zwar entsteht $\alpha\beta'$-Dimethyl-α'-Phenylpyridin (I) und $\alpha\alpha'$-Diphenyl-β-Methylpyridin (II).



Methylcinnamylidenaceton, $C_6H_5.CH:C(CH_3).CH:CH.CO.CH_3$, entsteht durch Einwirkung von Aceton auf α-Methylzimtaldehyd (Siedep. 131 bis 132° unter 16 mm Druck) bei Gegenwart von sehr verdünnter Natronlauge. Es bildet gelbe Nadeln, löst sich sehr leicht in Alkohol und Äther, schmilzt bei 62° und gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine blutrote Färbung. Das *Oxim*, $C_{13}H_{15}ON$, kristallisiert aus Alkohol in fast weißen Nadeln vom Schmelzp. 128° und geht durch trockene Destillation in *$\alpha\beta'$-Dimethyl-α'-phenylpyridin*, $C_{13}H_{13}N$, über. Diese Base bildet ein schwach gelb gefärbtes Öl und siedet bei 286 bis 288° (corr.). Das Platindoppelsalz, $(C_{13}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$, kristallisiert aus heißem Wasser in orangegelben Nadeln und schmilzt unter Aufschäumen bei 220°; das Pikrat, $C_{13}H_{13}N.C_6H_3O_7N_3$, bildet gelbe Nadeln und schmilzt, aus Wasser umkristallisiert, bei 179 bis 180°. *Methylcinnamylidenacetophenon*, $C_6H_5.CH:C(CH_3).CH:CH.CO.C_6H_5$, entsteht durch Kondensation von α-Methylzimtaldehyd

[1]) Ber. 32, 1935—1939. — [2]) Ber. 28, 1726; JB. f. 1895, S. 2380.

und Acetophenon bei Gegenwart von Natronlauge, kristallisiert aus heißem Alkohol in gelben Blättchen vom Schmelzp. 81° und gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine blutrote Färbung. Das *Oxim*, $C_{18}H_{17}ON$, kristallisiert aus Alkohol in schwach gelben Nadeln vom Schmelzp. 165°. Das aus diesem Oxim durch trockene Destillation erhaltene *α,α'-Diphenyl-β-methylpyridin*, $C_{18}H_{15}N$, stellt ein gelbes, dickes Öl dar und siedet unter einem Druck von 25 mm bei 253 bis 255° unzersetzt. Das Platindoppelsalz, $(C_{18}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$, kristallisiert aus heißem Wasser in orangefarbenen Nadeln; das Quecksilberdoppelsalz, $C_{18}H_{15}N.HCl.2HgCl_2$, bildet weiße, feine Nadeln und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 160°. *Min.*

Icilio Guareschi. Über Dicyandioxypyridine[1]). — Verfasser hat die Einwirkung von Cyanessigester auf Aldehyde, wie Benzaldehyd, Anisaldehyd, Furfurol, bei Gegenwart von Ammoniak studiert. Bei der Einwirkung von Benzaldehyd (1 Mol.) auf Cyanessigester (2 Mol.) in Gegenwart von Ammoniak (25 ccm) vom spez. Gew. 0,914 entsteht ein Produkt, welches nicht vollständig in Wasser löslich ist. Der in Wasser unlösliche, bei 169° schmelzende *Körper* erwies sich als identisch mit der von Carrick[2]) erhaltenen Verbindung $C_{22}H_{19}N_3O_3$. Aus der wässerigen Lösung kristallisiert eine Verbindung, die als das *Ammoniumsalz des γ-Phenyl-β,β-dicyan-α,α-dioxypyridins*, $C_{13}H_6(NH_4)N_3O_2.2H_2O$, erkannt wurde, welches auch bei der Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Cyanessigester entsteht, in glänzenden, farblosen, in Salzsäure unlöslichen Nadeln kristallisiert, sich beim Erhitzen unter Ammoniakentwickelung zersetzt, sich leicht in die entsprechenden Calcium-, Baryum-, Silber- u. s. w. Salze überführen läßt, mit Nicotinchlorhydrat, aber nicht mit Coniinchlorhydrat einen charakteristischen, kristallinischen Niederschlag gibt, mit Coniinbromhydrat reagiert und die Lösungen von Chinin, Chinidin, Codeïn u. s. w., aber nicht die Morphinsalzlösung fällt. Das aus dem Ammoniumsalz durch Überführung in das Silbersalz und Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoff gewonnene *γ-Phenyl-β,β-dicyan-α,α-dioxypyridin (o-Phenyldicyanglutaconimid)*, $C_{13}H_7N_3O_2.3H_2O$, kristallisiert aus Wasser in farblosen, bei 234 bis 235° schmelzenden Nadeln. Das *Silbersalz*, $C_{13}H_6N_3O_2Ag$, ist ein weißer, in Wasser sehr wenig löslicher Niederschlag. Das *Baryumsalz*, $(C_{13}H_6N_3O_2)_2Ba.4H_2O$ (bezw.

[1]) Estr. aus Atti R. Acad. Torino 34, königl. Univ. Turin; Ref. Chem. Centr. 70, II, 118—120. — [2]) J. pr. Chem. [2] 45, 500; JB. f. 1892, S. 1963 ff.

$4^1/_2\,H_2O$), bildet schöne Nadeln oder Prismen. Das *Magnesiumsalz* erscheint in farblosen, seideglänzenden, in kaltem Wasser wenig löslichen Nadeln. Das *Ferrosalz*, $(C_{13}H_6N_3O_2)_2Fe\,.\,11\,H_2O$ (bezw. $12\,H_2O$), stellt schöne, seideglänzende, in kaltem Wasser wenig, in heißem Wasser leichter lösliche Nadeln dar. Das *Ferrisalz*, $(C_{13}H_6N_3O_2)_3Fe\,.\,9\,H_2O$(?), bildet rotbraun gefärbte Nadeln und geht beim Kochen mit Wasser in ein ziegelrotes, *basisches Salz*, $(C_{13}H_6N_3O_2)_2FeOH$, über. Das *Kupfersalz*, $(C_{13}H_6N_3O_2)_2Cu\,.\,6\,H_2O$, erscheint in gelben, zu Rosetten vereinigten Nadeln. Das *Kupferammoniumsalz*, $(C_{13}H_6N_3O_2)_2Cu\,.\,4\,NH_3\,.\,H_2O$, bildet dünne, blaue Nadeln und geht bei 100 bis 125° in die grüngefärbte Verbindung $(C_{13}H_6N_3O_2)_2Cu\,.\,2\,NH_3$ über. Bei der Einwirkung von Anisaldehyd (7 ccm) auf Cyanessigester (12 ccm) in Gegenwart von Ammoniak (40 ccm) erhält man neben einem der oben beschriebenen Verbindung $C_{22}H_{19}N_3O_3$ analogen, in Wasser fast unlöslichen, bei 166° schmelzenden *Körper* als Hauptprodukt *Methoxyphenyl-β,β-dicyan-α,α-dioxypyridin (Methoxyphenyldicyanglutaconimid)*, $C_{14}H_9N_3O_3$, in farblosen, in Wasser löslichen Kristallen. Das *Ammoniumsalz*, $C_{14}H_8(NH_4)N_3O_3\,.\,H_2O$, bildet schöne, farblose Nadeln und verhält sich gegen die Salzlösungen der Alkaloide ganz so wie das andere Homologe. Das *Silbersalz*, $C_{14}H_8N_3O_3Ag$, und das *Ferrosalz* sind weiße, kristallinische Niederschläge. Das *Kupferammoniumsalz*, $(C_{14}H_8N_3O_3)_2Cu\,.\,4\,NH_3\,.\,H_2O$, ist in seinem Aussehen und Verhalten dem oben beschriebenen Salze völlig ähnlich. Beim Behandeln von Cyanessigester (24 ccm) mit Furfurol (12 ccm) und Ammoniak (60 ccm) bildet sich, ohne daß noch ein Nebenprodukt entsteht, nur das *Ammoniumsalz des γ-Furfurol-β,β-dicyan-dioxypyridins*, $C_{11}H_4(NH_4)N_3O_3$, welches aus Wasser in langen, farblosen, seideglänzenden Nadeln kristallisiert, und mit Strychninsulfat, Brucinsulfat, Nicotinchlorhydrat und Coniinchlorhydrat Fällungen gibt. Das freie *γ-Furfurol-β,β-dicyandioxypyridin*, $C_{11}H_5N_3O_3\,.\,3\,H_2O$, bildet lange, seideglänzende, in warmem Wasser lösliche Nadeln und schmilzt in wasserfreiem Zustande unter Zersetzung bei 260 bis 265°. Das *Baryumsalz* erscheint in dünnen, glänzenden Nadeln. Das *Magnesiumsalz* kristallisiert ebenfalls. Das *Kupfersalz* von der Formel $C_{11}H_3CuN_3O_3$ stellt gelbgrüne, zu Rosetten vereinigte Nadeln dar. Das *Kupferammoniumsalz*, $(C_{11}H_4N_3O_3)_2Cu + C_{11}H_3CuN_3O_3 + 6\,NH_3 + H_2O$, bildet graublaue Nadeln. Auch ein neutrales Kupfersalz, $(C_{11}H_4N_3O_3)_2Cu$, wurde einmal erhalten. Bei der Einwirkung von Furfurol auf Cyanessigester in Gegenwart von Methylamin wurde der schon

von Heuck[1]) und auch von Bechert[2]) auf anderem Wege dargestellte und bei 93 bis 94° schmelzende *Furfuryl-α-cyanacrylsäureester*, $C_4H_3O{-}CH{=}C(CN)COOC_2H_5$, erhalten. Auch *Citral* scheint in Gegenwart von Ammoniak mit Cyanessigester zu reagieren. *Wt.*

C. Glaser. Doppelsalz von salzsaurem Nicotin und Cadmiumchlorid[3]). — Verfasser versuchte *Doppelsalze von salzsaurem Nicotin und Cadmiumchlorid* darzustellen und erhielt dabei nur ein *Doppelsalz* von der Formel $3\,C_{10}H_{14}N_2(HCl)_2 . 7\,CdCl_2$, in nierenförmigen Aggregaten und daneben noch ein kristallisiertes *Doppelsalz* von der Formel $2\,C_{10}H_{14}N_2(HCl)_2 . 3\,CdCl_2 . 2\,H_2O$. Ein dem Chlorzinkdoppelsalz, $C_{10}H_{14}N_2(HCl)_2 . ZnCl_2$, entsprechendes Doppelsalz von der Formel $C_{10}H_{14}N_2(HCl)_2 . CdCl_2$, ließ sich auf keine Weise erhalten, obgleich dasselbe existenzfähig zu sein scheint. *Wt.*

Emil Landfried in Heidelberg. Nicotin absorbierende Patrone für Tabakspfeifen. [D. R.-P. Nr. 105197][4]). — Das *Nicotin* wird in den Tabakspfeifen durch mit molybdänsauren Salzen gefüllte Patronen als unlösliche Doppelverbindung zurückgehalten, während andere basische, das Aroma des Rauches bedingende Stoffe die Patronen unverändert passieren. *Sd.*

Franz Huth. Über $\alpha\alpha,\alpha'\alpha'$-Tetramethyldipyridyl und die zugehörige Tetracarbonsäure[5]). — Die Bildung des *Tetramethyldipyridyls* bei der Kondensation des α,α'-Dimethylpyridins durch Natrium[6]) verläuft, wie die Analyse der aus den Röhren beim Öffnen entweichenden Gase gezeigt hat, unter Wasserstoff- und Stickstoffentwickelung. Die Silbernitratverbindung des Tetramethyldipyridyls, $C_{14}H_{16}N_2 . AgNO_3$, ist ein weißer, kristallinischer Niederschlag, schwärzt sich bei 250° und ist bei 280° noch nicht geschmolzen. Das Chlorhydrat, $C_{14}H_{16}N_2 . HCl$ (weiße Nadeln aus Alkohol), schmilzt bei 260° noch nicht; das Bromhydrat bildet kleine, derbe Kristalle (aus Alkohol); das Jodhydrat, $C_{14}H_{16}N_2 . HJ$, ist ein kristallinischer Niederschlag; das Nitrat, $C_{14}H_{16}N_2 . HNO_3 + 1^1/_2\,H_2O$, kristallisiert aus Alkohol in wasserhellen, kleinen Prismen und schmilzt, wasserhaltig, bei 145°; das entwässerte Salz schmilzt nicht bis 280°. Das Sulfat, $C_{14}H_{16}O_2 . 2\,H_2SO_4$, scheidet sich aus Alkohol in derben Kristallen ab, die bei 265° unter Bräunung schmelzen. Die schon früher (l. c.) beschriebene

---

[1]) Ber. 27, 2624; JB. f. 1894, S. 1923 f. — [2]) J. pr. Chem. [2] 50, 16; JB. f. 1894, S. 1236 ff. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 563—564. — [4]) Patentbl. 20, 850. — [5]) Ber. 32, 2209—2211. — [6]) Ber. 31, 2280; JB. f. 1898, S. 2424.

αα, α'α'-Dipyridyltetracarbonsäure ist in salpetersäurehaltigem Wasser in der Hitze löslich und kristallisiert beim Erkalten in weißen Nadeln aus. Durch Fällung des kristallisierenden Ammoniumsalzes der Säure mit Metallsalzen wurden folgende Salze erhalten: $C_{14}H_4O_8N_2Ba_2$, unlöslicher Niederschlag; $C_{14}H_4O_8N_2Ca_2$, unlöslicher, kristallinischer Niederschlag; $C_{14}H_4O_8N_2Cu_2$, grüner, amorpher Niederschlag. *Min.*

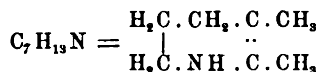
Hydropyridine.

Icilio Guareschi und Ernesto Grande. Einwirkung der Hitze auf hydrierte Verbindungen[1]). — Nach den Untersuchungen der Verfasser zerfällt das bei 194,5° schmelzende *Cyantrimethyldihydropyridon*, $C_9H_{12}N_2O$, beim Erhitzen auf 320 bis 330° zum größten Teil in *Methan* und bei 288 bis 289° schmelzendes *Cyandimethylpyridon*, $C_8H_8N_2O$. Das bei 142 bis 143,5° schmelzende *N-Methylcyantrimethyldihydropyridon*, $C_{10}H_{14}N_2O$, gibt beim Erhitzen auf 320 bis 330° in analoger Weise *Methan* und bei 203 bis 204° schmelzendes *N-Methylcyanmethylpyridon*, $C_9H_{10}N_2O$. Auch andere, die Gruppen $(CH_3-, CH_3-)C(-CH_2, -?)$ oder $(CH_3-, C_2H_5-)C(-CH_2-, -?)$ enthaltende Verbindungen liefern unter gleichen Bedingungen Methan bezw. Äthan, so z. B. *β,β-Dimethyldicyanglutarimid*. Der *Dihydrocollidindicarbonsäureester*, $C_{14}H_{21}NO_4$, zerfällt bei 340 bis 350° in Kohlensäure, Kohlenoxyd, Methan, Äthylen, Äthylalkohol, den eine farblose, bei 255 bis 257° siedende Base darstellenden *2,6-Lutidinmonocarbonsäureester*, $C_{10}H_{13}NO_2$, und den lange, farblose, bei 73° schmelzende Nadeln bildenden und bei 300 bis 305° siedenden *2,6-Lutidindicarbonsäureester*, $C_{13}H_{17}NO_4$. Der bei der Einwirkung von Acetessigester auf Benzaldehyd in Gegenwart von alkoholischem Ammoniak entstehende, bei 157° schmelzende *Phenyldihydrolutidindicarbonsäureester*, $C_{19}H_{23}NO_4$, gibt bei der trockenen Destillation Kohlensäure, Äthylen, Wasserstoff und bei 315 bis 320° siedenden *Phenyllutidinmonocarbonsäure-Äthyläther*, $C_{16}H_{17}NO_2$. Infolge sekundärer Reaktionen wurde gleichzeitig noch das Auftreten von Äthylalkohol, Benzol, Kohlenoxyd, Äthan und von *Lutidindicarbonsäure-Äthyläther*, $C_{13}H_{17}NO_4$, beobachtet. Der durch Einwirkung von Acetessigester auf Formaldehyd in Gegenwart von alkoholischem Ammoniak gewonnene, nadelförmige, fluorescierende, bei 183° schmelzende Kristalle dar-

[1]) Estr. aus Atti R. Accad. Torino 34, Univ. Lab. Turin; Ref. Chem. Centr. 70, II, 440.

stellende *Dihydrolutidindicarbonsäure-Äthyläther*, $C_{13}H_{19}NO_4$, ergab bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Kohlenoxyd, Kohlensäure, Äthylen, Äthan (?), Äthylalkohol, *Lutidinmonocarbonsäureester*, $C_{10}H_{13}NO_2$, und als Hauptprodukt bei 73° schmelzenden *Lutidindicarbonsäureester*, $C_{13}H_{17}NO_4$. Die Versuche zeigen, daß bei der Destillation von Dihydroestern sich 1 Mol. Wasserstoff bezw. Kohlenwasserstoff bildet, welcher seinerseits reduzierend wirkt. Ferner zersetzt sich ein Carboxäthyl des ursprünglichen Dihydro- oder des daraus entstandenen Esters unter Bildung von Kohlensäure und Äthylen. *Wt.*

A. Sachs. Über einige mit Hilfe des Methylacetessigesters dargestellte Pyridinderivate [1]). — Durch Behandlung von Methylacetessigester mit Natriumalkoholat und Trimethylenbromid nach der Methode von Lipp [2]) entsteht ein öliges, wohlriechendes (an Kümmel erinnerndes) Produkt, das sich beim Kochen mit 2½ proz. Kalilauge nach der Gleichung: $(CH_3CO)(COOC_2H_5).C(CH_3)(CH_2)_3Br + 3KOH = K_2CO_3 + C_2H_5.OH + KBr + CH_3.CO.CH(CH_3)(CH_2)_3.OH$ spaltet. Man erhält ein Gemisch von Methylacetobutylalkohol und dessen Anhydrid, welches durch fraktionierte Destillation im Vakuum getrennt wird. Der *Methylacetobutylalkohol*, $C_7H_{14}O_2$, ist eine ölige Flüssigkeit vom Siedep. 127° unter 20 mm Druck; in Alkohol und Äther löst er sich leicht, schwer dagegen in Wasser. Das *Anhydrid*, $C_7H_{12}O$, ist eine leicht bewegliche, stark nach Campher riechende Flüssigkeit vom Siedep. 131° und entsteht auch, wenn man den Alkohol unter gewöhnlichem Druck destilliert. Durch Behandlung des Methylacetobutylalkohols mit Bromwasserstoff erhält man das zugehörige *Bromid*, $C_7H_{13}OBr$, welches eine farblose, schwere Flüssigkeit bildet, unter 20 mm Druck bei 112° siedet, in Wasser fast unlöslich, in Äther und Alkohol sehr leicht löslich ist und sich leicht unter Abspaltung von Bromwasserstoff zersetzt. Durch Behandeln des Bromids mit alkoholischem Ammoniak bildet sich das *Tetrahydrodimethylpyridin:*



eine stark nach Piperidin riechende Flüssigkeit, die sich an der Luft bräunt, in Äther und Alkohol leicht löslich ist und bei 154 bis 156° siedet. Das Pikrat ist gelb und schmilzt bei 146°; das Goldsalz bildet federförmige Kriställchen vom Schmelzp. 140°; das Quecksilbersalz, $C_7H_{13}N . HCl . 5HgCl_2$, schmilzt nach dem Um-

[1]) Ber. 32, 61—64. — [2]) Ann. Chem. 289, 182; JB. f. 1897, S. 2512.

kristallisieren aus Wasser bei 211° unter Schwärzung. Aus dem Bromid und Methylamin entsteht das *N-Methyltetrahydrodimethylpyridin*, $C_8H_{15}N$, welches eine unangenehm riechende Flüssigkeit vom Siedep. 165 bis 167° bildet und in Alkohol, Äther und Chloroform sehr leicht löslich ist. Das Pikrat schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 152°, das Goldsalz bei 158° unter Zersetzung. *Min.*

Ernst Schmidt. Über die Einwirkung von Jod auf Piperidin, Tetrahydrochinolin und Tetrahydroisochinolin[1]. — Wie Verfasser früher[2] gezeigt hat, werden Alkaloide unter dem Einflusse von Jod ziemlich glatt in wasserstoffärmere Verbindungen, „Dehydroderivate", verwandelt. Bei diesen Reaktionen werden 4 Atome Wasserstoff als Jodwasserstoff abgespalten, welche in einer zweiten Phase unter Rückbildung der ursprünglichen Base wieder zur Aufnahme gelangen. Daß es sich bei diesen Vorgängen nicht um eine Überführung eines hydrierten Chinolin- in einen Isochinolinkern und umgekehrt handelt, zeigt die Tatsache, daß die in Frage kommenden Alkaloide sowohl im hydrierten, als auch im dehydrierten Zustande den Charakter tertiärer Basen tragen. Verfasser hat jetzt untersucht, ob sich die hydrierten Chinoline durch Jod in Chinoline, bezw. das Piperidin in Pyridin überhaupt verwandeln lassen. Die betreffenden Versuche haben ergeben, daß Jod auf *Piperidin*, wenigstens unter den bei den Alkaloiden angewendeten Bedingungen (Erhitzen mit einer Lösung von Jod in absolutem Alkohol in einer Druckflasche im Dampfbade), dehydrierend überhaupt nicht einwirkt. *Tetrahydrochinolin* konnte ziemlich glatt in Chinolin verwandelt werden, wogegen *Tetrahydroisochinolin* nur sehr unvollständig in Isochinolin überging. *Min.*

Gottfried Fenner und Julius Tafel. Über abnorm zusammengesetzte Goldchloriddoppelsalze organischer Basen[3]. — In Fortsetzung ihrer Untersuchungen[4] über die Chloraurate organischer Basen teilen die Verfasser zunächst mit, daß aus Piperidinchlorhydrat und Goldchlorid in wässeriger Lösung stets das normale Chloraurat, $C_5H_{12}NAuCl_4$, entsteht. Das normale Salz bildet sich ferner aus abnormem Chloraurat schon beim Übergießen mit kaltem Wasser nach der Gleichung: $(C_5H_{12}N)_2AuCl_5 = C_5H_{12}NAuCl_4 + C_5H_{12}NCl$. Das abnorme Chloraurat kristallisiert bei Zusatz einer alkoholischen Goldchloridlösung zu einer alkoholischen Lösung des Chlorhydrats mit oder ohne Zusatz von Salzsäure. Außerdem

---

[1] Arch. Pharm. 237, 561—565. — [2] Daselbst 234, 490; JB. f. 1896, S. 1663. — [3] Ber. 32, 3220—3228. — [4] Ber. 31, 906; JB. f. 1898, S. 2270.

entsteht es aus dem normalen Chloraurat in alkoholischer Lösung bei Zusatz von Piperidinchlorhydrat: $C_5H_{12}NAuCl_4 + C_5H_{12}NCl = (C_5H_{12}N)_2AuCl_5$. Auch Chlorwasserstoff führt in alkoholischer Lösung das normale Salz in das abnorme über. In siedender alkoholischer Lösung ist das abnorme Salz, der verursachten Erhöhung des Siedepunktes nach zu schließen, vollkommen in normales Salz und Piperidinchlorhydrat dissoziiert. Bezüglich der Wiederholung dieser Erscheinungen bei Chlorauraten anderer organischer Basen fanden die Verfasser, daß sich eine Reihe dieser Basen aus den verschiedensten Gruppen (z. B. Isopropylamin, 1-Methylpiperidin, 2,5-Dimethylpyrrolidin und Chinolin) in abnorme Chloraurate überführen lassen, andere dagegen (z. B. Methylamin, Coniin, 2-Methylpyrrolidin, Anilin und Pyridin) nicht. Die neuen abnormen Chloraurate wurden sämtlich in alkoholischer Lösung gewonnen und sind gleich dem Piperidinsalz nach der Formel $(NR_4)_2AuCl_5$ zusammengesetzt. Sämtliche untersuchten abnormen Chloraurate besitzen die Eigenschaft, durch kaltes Wasser glatt in die normalen Salze überzugehen. *Piperidinchloraurate.* Das normale Salz, $C_5H_{12}NAuCl_4$, schmilzt, aus heißem Wasser umkristallisiert, zwischen 218 und 229° unter Gasentwickelung. Ladenburg[1]) gibt den Schmelzp. 204 bis 206° an. Das Salz löst sich leicht in Alkohol und kristallisiert daraus in großen, vierseitigen Blättern. Das abnorme Chloraurat, $(C_5H_{12}N)_2AuCl_5$, kristallisiert aus alkoholischer Lösung auf Ätherzusatz; aus wenig heißem Alkohol scheidet es sich als feines Kristallpulver, bei langsamem Erkalten in großen, körnigen Kristallen ab. In kaltem Alkohol schwerer löslich als das normale Salz; sehr leicht löslich in heißem Alkohol. Schmelzp. 197°. — *Abnormes Isopropylaminchloraurat*, $(C_3H_{10}N)_2AuCl_5$, bildet ein goldgelbes, mikrokristallinisches Pulver, schmilzt bei 159°, ist in Alkohol sehr leicht löslich und wird von Wasser schon beim Verreiben in der Kälte in das normale Goldsalz, $C_3H_{10}NAuCl_4$, verwandelt. Letzteres bildet gelbe Tafeln vom Schmelzp. 131 bis 135° (Skraup und Wiegmann[2]) geben den Schmelzp. 72 bis 73° an). — *Abnormes Chloraurat des 1-Methylpiperidins* (N-Methylpiperidins), $(C_6H_{14}N)_2AuCl_5$, kristallisiert aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Äther in dünnen, goldgelben Blättchen aus und schmilzt zwischen 80 und 88°. — *Chloraurate des 2,5-Dimethylpyrrolidins.* Das normale Salz, $C_6H_{14}N.AuCl_4$, bildet gelbe Kristalle und besitzt keinen

[1]) Ann. Chem. 247, 55; JB. f. 1888, S. 1024. — [2]) Monatsh. Chem. 10, 112; JB. f. 1889, S. 1989 f.

scharfen Schmelzpunkt; das abnorme Chloraurat, $(C_6H_{14}N)_2AuCl_5$, kristallisiert in gelben Blättchen vom Schmelzp. 102 bis 104°. — *Abnormes Chloraurat des Chinolins*, $(C_9H_8N)_2AuCl_5$, bildet einen kristallinischen Niederschlag und fällt aus der konzentrierten, etwas Salzsäure enthaltenden, alkoholischen Lösung des Chlorhydrats auf Zusatz von Goldchlorid aus; Schmelzp. 180°. — Methylamin-, Coniin- und Anilinchlorhydrat werden aus alkoholischer, mit Goldchlorid versetzter Lösung durch Äther unverändert ausgefällt. Pyridinchlorhydrat gibt einen Niederschlag von normalem Pyridinchloraurat, $C_5H_6N.AuCl_4$, welches in heißem, siedendem Alkohol löslich ist. *Min.*

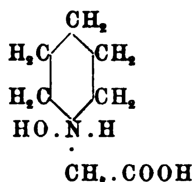
E. Merck in Darmstadt. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Piperidin und Dihydrochinolin aus Pyridin bezw. Chinolin gemäß Patent Nr. 90308[1]). [D. R.-P. Nr. 104664][2]). — Das Gelingen der elektrolytischen Reduktion des Pyridins und Chinolins ist abhängig von der Einhaltung folgender Bedingungen: 1. Anwendung von Säure in großem Überschuß; 2. Verwendung von Bleielektroden, wobei das Blei auch durch Kohle und bei den Kathoden durch Quecksilber oder Silber ersetzt werden kann; 3. Benutzung von Säure und Materialien, die von Metallverbindungen möglichst befreit sind (so z. B. für die Diaphragmen). Hierdurch werden möglichst hohe Ausbeuten von *Piperidin* und *Dihydrochinolin* erhalten. *Sd.*

Edgar Wedekind. Über die Kristallformen des Piperidinbromhydrats und des Allylmethylanilinpikrats[3]). — Verfasser teilt die von A. Fock ermittelten kristallographischen Daten über das *bromwasserstoffsaure Piperidin*[4]) (rhombische Kristalle, $a:b:c = 0{,}496:1:1{,}5282$) und das *Methylallylanilinpikrat* (monokline, hemiëdrische Kristalle, $a:b:c = 1{,}3972:1:1{,}7437$) mit. Das Allylmethylanilinpikrat[5]), $C_{16}H_{16}O_7N_4$, schmilzt bei 91 bis 92°. Zum Schluß erwidert Verfasser auf die Bemerkungen von Ossian Aschan[6]) bezüglich der Auffassung der Asymmetrie des Piperidinringes. *Min.*

Edgar Wedekind. Über das fünfwertige asymmetrische Stickstoffatom. III. Das Piperidiniumessigsäureoxydhydrat. (Dritte, vorläufige Mitteilung)[7]). — Das *Piperidiniumessigsäureoxydhydrat*:

---

[1]) Vergl. JB. f. 1897, S. 2512. — [2]) Patentbl. 20, 712. — [3]) Ber. 32, 1409—1411; vierte Mitteilung über das fünfwertige Stickstoffatom. Vergl. auch Ber. 32, 722, folgendes Referat. — [4]) Vergl. Dors, Ber. 31, 2841; JB. f. 1898, S. 2373. — [5]) Ber. 32, 525; dieser JB., S. 1632. — [6]) Ber. 32, 988; dieser JB., S. 2339 ff. — [7]) Ber. 32, 722—728.



welches von K. Kraut[1]) durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf wässeriges Piperidin und später von C. A. Bischoff[2]) durch Verseifung des Piperidyloessigsäureäthylesters dargestellt wurde, zeigt bei langsamem Erhitzen keinen scharfen Schmelzpunkt; bei schnellem Erhitzen schmilzt es bei 208 bis 209°. Es läßt sich unverändert sublimieren und wird durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Kristallsystem: rhombisch, sphenoidisch, hemiëdrisch; $a:b:c = 0,9462:1:0,5887$. Der Körper kristallisiert in enantiomorphen Formen. Durch langsame Kristallisation wurde eine Probe in drei aufeinander folgende Fraktionen zerlegt; alle Fraktionen wiesen fast ausschließlich *linke* Kristallformen auf. Die Lösung von 0,824 g Linkskristallen in 20 ccm Chloroform erwies sich im 2 dm-Rohr als *inaktiv*. Die Gegenprobe mit Rechtskristallen konnte bei der geringen zur Verfügung stehenden Menge nicht ausgeführt werden; die physikalischen Eigenschaften waren bei beiden Modifikationen dieselben. Ein Spaltungsversuch mit Hilfe von *Penicillium glaucum* ergab ein negatives Resultat. Es gelang dem Verfasser nicht, aus wässerigem Piperidin und β-Jodpropionsäure nach dem Krautschen Verfahren ein kristallisierbares Piperidinium-β-propionsäureoxydhydrat zu gewinnen. Ebenso versagte die Verseifung des zu diesem Zweck aus Piperidin und β-Jodpropionsäureäthylester in Benzollösung dargestellten *Piperido-β-propionsäureäthylesters*, $(CH_2)_5N.CH_2.CH_2.COOC_2H_5$, welcher ein farbloses Öl vom Siedep. 217 bis 219° bildet. Aus Tetrahydrochinolin und Chloressigsäure wurde nur Tetrahydrochinolinchlorhydrat, $C_9H_{12}NCl$ (gelbe Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 181 bis 182°), erhalten. Behandelt man das Piperidoessigsäureoxydhydrat mit Halogenalkylen, so bildet sich stets das einfache Salz des Ammoniumhydrats mit der entsprechenden Halogenwasserstoffsäure. Die Piperidyloessigsäure bildet mit Kupferoxyd blaue, glänzende Blätter des Kupfersalzes, welches sich von der wasserfreien Säure ableitet. *Min.*

Ossian Aschan. Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs, sowie einige Bemerkungen über das vierwertige Schwefel-

[1]) Ann. Chem. 157, 66. — [2]) Ber. 31, 2840; JB. f. 1898, S. 2373.

atom[1]). — Aus mechanischen Gründen ist anzunehmen, daß beim dreiwertigen Stickstoff in Verbindungen mit drei gleichen Radikalen die mittleren Richtungen der drei Valenzeinheiten in einer Ebene symmetrisch um das Stickstoffatom angeordnet sind, und daß bei ungleichen Radikalen sich die Valenzrichtungen wohl in ihrer gegenseitigen Lage verändern, ohne aber aus der gemeinsamen Ebene herauszutreten. Zwei weitere hinzutretende Radikale können sich entweder diagonal zu dieser Ebene anordnen; oder es können sich nunmehr sämtliche fünf Radikale mehr oder weniger symmetrisch um das Stickstoffatom gruppieren. Im ersteren Falle sind, wenn außerdem zwei von den Radikalen am ursprünglichen dreiwertigen Stickstoff als gleich vorausgesetzt werden, keine Raumisomeren möglich, während im zweiten Falle wenigstens zwei stereomere Formen auftreten können. Verbindungen von dem Typus RRR_1R_2N Hal. sind wiederholt untersucht, in keinem Falle aber stereomere Formen beobachtet worden[2]), wenn man von der Verschiedenheit gewisser quaternärer Ammonium-Platinsalze absieht, welche Schryver[3]) darstellte. Die bisherigen Erfahrungen sprechen also mehr für eine Addition im Sinne des zuerst erwähnten Falles. — Zur Vermeidung möglicher Umlagerungen wählte Verfasser als Material zu seinen Untersuchungen solche Verbindungen des fünfwertigen Stickstoffs, worin vier Valenzen desselben Ringsystemen angehören. Eine solche Verbindung ist das von Brühl[4]), so weit ersichtlich, nur in einer Form erhaltene Diäthylendipiperidyliumbromid. · Verfasser bereitete aus N-N-Äthylen-dipiperidid und Äthylenjodid das *Diäthylen-dipiperidylium-jodid*, $(C_5H_{10})JN:(C_2H_4)_2:NJ(C_5H_{10})$; es kristallisierte aus Wasser in bräunlich gefärbten, glänzenden Blättern vom Schmelzp. 295°. Verschiedene Modifikationen der Verbindung waren nicht nachzuweisen. Wenn man aber einerseits N-N-Äthylen-dipiperidid mit Propylenbromid und andererseits das aus Propylenbromid und Piperidin dargestellte, bei 265 bis 266° siedende *N-N-Propylen-dipiperidid*, $C_5H_{10}:N.CH(CH_3).CH_2.N:C_5H_{10}$, mit Äthylenbromid verbindet, so wird der Piperazinkern unsymmetrisch. Es entstehen *zwei verschiedene* quaternäre *Äthylen-propylen-dipiperidylium-bromide*, $(C_5H_{10})BrN{<}{CH(CH_3).CH_2 \atop CH_2-\ -CH_2}{>}NBr(C_5H_{10})$, wovon das aus Äthylen-dipiperidid dargestellte viel niedriger schmilzt, als das

[1]) Ber. 32, 988—994. — [2]) Vergl. Menschutkin, JB. f. 1895, S. 394; Zeitschr. physik. Chem. 17, 226; de Brereton Evans, JB. f. 1897, S. 2531; Wedekind, Ber. 32, 527. — [3]) Chem. News 63, 174. — [4]) JB. f. 1871, S. 788.

andere. Die Umwandlung der einen Verbindung in die andere ist bis jetzt nicht gelungen. — Ferner hat Verfasser versucht, eine Stickstoffverbindung mit zwei asymmetrischen Stickstoffatomen aufzubauen, welche analog der Weinsäure in zwei inaktiven Modifikationen existieren sollte. Durch Erwärmen von 1 Mol. N-N-Äthylenpiperidid mit 2 Mol. Methyljodid in methylalkoholischer Lösung wurde *Äthylen-dimethyl-piperidylium-jodid*, $J(CH_3)(C_5H_{10})N . C_2H_4 . N(C_5H_{10})(CH_3)J$, dargestellt. In der Tat wurden beim Umkristallisieren des Reaktionsproduktes aus heißem Wasser zweierlei Kristallisationen gewonnen, welche nach den Messungen von J. G. Sundell beide dem asymmetrischen Systeme, jedoch mit verschiedenen Achsenkreuzen, angehören, und von denen die leichter lösliche einen um 3° höheren Schmelzpunkt als die schwerer lösliche besitzt. Als Nebenprodukt wurde aus den letzten Mutterlaugen das *Äthylen-piperidin-monojodmethylat*, $C_5H_{10} : N . C_2H_4 . N(C_5H_{10})(CH_3)J$, abgeschieden, das bei 155,5° schmilzt, sich in Wasser und Alkohol sehr leicht löst und als tertiäres Amin noch stark alkalisch reagiert. — Bei den Versuchen, dasselbe Prinzip auf die Verbindungen des vierwertigen Schwefels anzuwenden, ist Verfasser zu bestimmten Resultaten noch nicht gelangt. Nachdem die Untersuchungen von Klinger und Maassen [1]) sowie von Brjuchonenko [2]) die Existenz zweier isomerer Reihen von Sulfinjodiden RR_1R_2SJ als sehr unwahrscheinlich erkennen lassen, ist auch die Anordnung der vier Valenzrichtungen des Schwefelatomes in einer Ebene zu verwerfen und die tetraëdrische Anordnung in den Vordergrund zu stellen. Verfasser suchte nun, der Weinsäure vergleichbare Schwefelverbindungen durch Vereinigung von Methylenjodid oder Äthylenjodid mit Methyl-äthylsulfid zu gewinnen. Diese Additionsprodukte sind aber ölig und zur weiteren Untersuchung wenig geeignet. Mit Äthylenbromid entsteht sehr langsam eine farblose kristallinische Masse von *Äthylen-dimethyläthyl-sulfinbromid (?)*, $C_2H_4[S(CH_3)(C_2H_5)Br]_2$, die näher untersucht werden soll. *O. H.*

G. André. Über einige basische Derivate des Piperidins [3]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre berichtet [4]). *Min.*

M. Auerbach und R. Wolffenstein. Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf tertiäre Basen [5]). — Wie Wernick und Wolffenstein [6]) gezeigt haben, nehmen N-Methyl- und

[1]) JB. f. 1887, S. 1272; f. 1889, S. 1331. — [2]) JB. f. 1898, S. 981; Ber. **31**, 3176. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **21**, 309—312. — [4]) Compt. rend. **126**, 1797; JB. f. 1898, S. 2371. — [5]) Ber. **32**, 2507—2520. — [6]) Ber. **31**, 1553; JB. f. 1898, S. 2369; vergl. auch Bamberger u. Tschirner, Ber. **32**, 342.

N-Äthylpiperidin bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd direkt 1 Atom Sauerstoff auf: $C_5H_{10}N.C_2H_5 \longrightarrow C_5H_{10}N{<}^{C_2H_5}_{O}$. Um die allgemeine Gültigkeit dieser Reaktion zu zeigen, haben die Verfasser sie auf N-Propyl-, Isoamyl- und Benzylpiperidin angewandt und auch hierbei die erwarteten Aminoxyde erhalten. Bei den Acylpiperidinen versagt aber die Reaktion vollkommen. Letztere Tatsache spricht zu Gunsten der Menschutkinschen[1]) Hypothese, daß die Nähe einer sauren Gruppe den dreiwertigen Stickstoff verhindert, in den fünfwertigen Zustand überzugehen. Die Abspaltung des Sauerstoffatoms aus den Alkylpiperidinoxyden gelingt leicht durch die verschiedensten Mittel, wie konzentrierte Salzsäure, durch einfaches Erhitzen der Oxyde, durch Jodwasserstoffsäure, salpetrige Säure und schweflige Säure. Bei der Einwirkung der letzteren konnten die Verfasser interessante Zwischenprodukte (s. u.) fassen. *Propylpiperidinoxyd*, $C_5H_{10}N(C_3H_7):O$. Das als Ausgangsmaterial verwendete *Propylpiperidin*, $C_8H_{17}N$, siedete bei 149 bis 150° und lieferte ein Chlorhydrat vom Schmelzp. 212 bis 213°, ein Platindoppelsalz vom Schmelzp. 179° und ein Pikrat (gelbe Nadeln) vom Schmelzp. 121°. Zur Darstellung des Propylpiperidinoxyds wird Propylpiperidin (14,5 g) mit 5 proz. Wasserstoffsuperoxyd (80 g) und der zur Lösung nötigen Menge Aceton (64 g) angesetzt. Nach etwa zwei Wochen wird das Aceton abdestilliert, unverändertes Propylpiperidin nach Zusatz von Baryt abgetrieben, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure gefällt und das Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht. Das Propylpiperidinoxyd bildet eine sehr hygroskopische, kristallinische Masse, ist in Wasser, Alkohol und Chloroform löslich, unlöslich in Äther und Ligroin. Aus einer wässerigen Jodkaliumlösung macht es bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure Jod frei. Das Pikrat, $C_{14}H_{20}O_8N_4$, schmilzt bei 108°. Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 220 bis 230° oder beim Behandeln mit salpetriger Säure entsteht aus dem Oxyd Propylpiperidin. Wird das Oxyd in einem Fraktionierkölbchen erwärmt, so tritt Spaltung in Propylen und δ-Aminovaleraldehyd ein. Durch Einleiten von schwefliger Säure in die Chloroformlösung des Propylpiperidinoxyds entsteht das *N-Oxy-N-propylpiperidinsulfosäureanhydrid*, $C_5H_{10}N{<}^{C_3H_7}_{O-SO_2}$ (O–SO₂ ringförmig an N gebunden), welches bei 131° schmilzt, in Wasser und Äther sehr schwer, in Chloro-

[1]) Ber. 28, 1406; JB. f. 1895, S. 394.

form, Aceton und Benzol leicht löslich ist. An feuchter Luft zersetzt es sich unter Wasseraufnahme in Propylpiperidin und Schwefelsäure. *Isoamylpiperidinoxyd*, $C_5H_{10}N(C_5H_{11}):O$, wurde aus Isoamylpiperidin (Goldsalz, Schmelzp. 128°, Pikrat, Schmelzp. 133°) erhalten. Es ist weniger hygroskopisch als die Propylverbindung und gibt ein öliges Goldsalz. Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{21}ON.HCl + H_2O$, schmilzt bei 102°, das Jodhydrat bei 86°, das Pikrat (gelbe Nadeln) bei 112°. Bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure oder von Salzsäure wird das Isoamylpiperidin regeneriert; bei der trockenen Destillation findet in der Hauptsache Zersetzung in Isoamylpiperidin und Sauerstoff statt. Das *N-Oxy-N-isoamylpiperidinsulfosäureanhydrid*, $C_{10}H_{21}O_3NS$, fällt beim Einleiten von schwefliger Säure in die wässerige Lösung von Isoamylpiperidinoxyd aus; es bildet weiße Kristalle vom Schmelzp. 141°, ist in Wasser und Äther unlöslich, löslich in Aceton, Chloroform und Benzol und lagert sich beim Liegen an feuchter Luft unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser zu dem sauren, schwefelsauren Isoamylpiperidin um. *Benzylpiperidinoxyd*, $C_5H_{10}N(C_7H_7):O + {}^1/_2 H_2O$, aus Benzylpiperidin vom Siedep. 245° gewonnen, kristallisiert aus Aceton und Äther in glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 148° und ist hygroskopisch. Das Pikrat bildet glänzende Kriställchen vom Schmelzp. 128°. Das *N-Oxy-N-benzylpiperidinsulfosäureanhydrid*, $C_{12}H_{17}O_3NS$, wird als kristallinischer Niederschlag erhalten, schmilzt bei 131 bis 132° und geht beim Erhitzen auf 100° unter Wasseraufnahme in das saure, schwefelsaure Benzylpiperidin über. — *Propionylpiperidin*, $C_8H_{15}ON$, wird aus Piperidin und Propionsäureäthylester durch Erhitzen auf 250° dargestellt und ist eine in Wasser und Äther sehr leicht lösliche Flüssigkeit vom Siedep. 230°. *Isovalerylpiperidin*, $C_{10}H_{19}ON$, bildet sich aus Piperidin und Äthylisovalerat, ist in Wasser unlöslich und siedet bei 248°. *Min.*

W. Hohenemser und R. Wolffenstein. Zur Stereochemie der Piperidinreihe[1]). — Nach den Untersuchungen von Wolffenstein[2]) erfährt das Coniin bei der Einführung einer Methylgruppe am Stickstoff eine auffallend große Erhöhung seines Drehungsvermögens (spezifische Drehung des Coniins 15,7°, spezifische Drehung des N-Methylconiins 81,33°). Um zu untersuchen, ob diese starke Erhöhung im Drehungsvermögen nur eine zufällige oder der Ausdruck einer Gesetzmäßigkeit war, haben die Verfasser das Imidwasserstoffatom des α-Methylpiperidins (Pipecolins) durch die Äthyl-, Propyl- und Isoamylgruppe ersetzt und die so erhaltenen

---

[1]) Ber. 32, 2520—2524. — [2]) Ber. 27, 2614; JB. f. 1894, S. 2030.

Verbindungen aktiviert. Dabei erfolgte in der Tat durch den Eintritt der Alkylgruppe stets ein starkes Anwachsen des Polarisationsvermögens der ursprünglichen Verbindungen. Es wurde gefunden:

α-Methylpiperidin . . . . $[\alpha]_D = 32°$,
N-Äthyl-α-methylpiperidin . . . . $[\alpha]_D = 101,06°$,
N-Propyl-α-methylpiperidin . . . . . . $[\alpha]_D = 100,34°$,
N-Isoamyl-α-methylpiperidin . . . . . . $[\alpha]_D = 88,86°$.

Führt man dagegen die Äthylgruppe nicht am Stickstoffatom, sondern am asymmetrischen Kohlenstoffatom des α-Methylpiperidins ein, so wird das Drehungsvermögen schwächer. In der Tat zeigt das α-Propylpiperidin (Coniin) $[\alpha]_D = 15,7°$. Einen noch geringeren Einfluß, als die Alkyle in α-Stellung auf das Drehungsvermögen der Piperidine haben, besitzen sie in der β-Stellung; so zeigt β-Methylpiperidin $[\alpha]_D = 3,98°$, β-Propylpiperidin $[\alpha]_D = 6,39°$. Die untersuchten Basen gelangten stets als solche ohne Lösungsmittel zur Polarisation. Die optische Spaltung wurde erst dann als beendigt angesehen, wenn der Drehungswinkel, auch bei erneuter Hindurchführung der Base durch das Bitartrat, keine Erhöhung mehr zeigte. Das angewandte α-Pipecolin siedete bei 118,3 bis 119° bei 739 mm Druck. Die N-Alkylierung der Base geschah durch Erhitzen mit dem betreffenden Alkylbromid unter Zusatz von festem Kali im Rohr auf 125 bis 130°. *N-Äthyl-α-pipecolin* [1], $C_8H_{17}N$; Siedep. 148 bis 149° bei 758 mm; $d^{18} = 0,8361$. *N-Propyl-α-pipecolin*, $C_9H_{19}N$; Siedep. 167 bis 168° bei 744 mm; $d^{20} = 0,8296$. *N-Isoamyl-α-pipecolin*, $C_{11}H_{23}N$; Siedep. 204 bis 205° bei 774 mm; $d^{19} = 0,8310$. Die Spaltung in die optischen Isomeren verlief hierbei in etwas anderem Sinne als bei den übrigen Basen; es kristallisierte nämlich zuerst l-Base-d-Bitartrat aus, nicht, wie sonst, d-Base-d-Bitartrat. Beim N-Isoamyl-α-pipecolin haben die Verfasser von Salzen folgende Schmelzpunkte gefunden:

	inaktiv	aktiv (—)	aktiv (+)
Pikrat	105°	116°	115°
Platindoppelsalz	130 bis 135°	187 bis 188°	181 bis 182°
Bromhydrat	zerfließlich	163°	161° unscharf
Chlorhydrat	zerfließlich	155°	150°
Quecksilberdoppelsalz	ölig	ölig	ölig

Zieht man bei den obigen Basen die Molekularrotation [2]) in Rechnung, so erhält man Zahlen, die sich nach einer Richtung be-

[1]) Vergl Ladenburg, Ann. Chem. 247, 1; JB. f. 1888, S. 1024. — [2]) Vergl. Tschugaeff, Ber. 31, 360; JB. f. 1898, S. 133 und 818.

wegen: N-Äthylpipecolin $[M]_D = 128,3^0$, N-Propylpipecolin $[M]_D = 141,4^0$, N-Isoamylpipecolin $[M]_D = 150,1^0$. *Min.*

A. Marcuse und R. Wolffenstein. Zur Stereochemie der Piperidinreihe. (Vorläufige Mitteilung)[1]. — In der Piperidinreihe gibt es von Disubstitutionsprodukten mit gleichen, zur Imidogruppe symmetrisch gelagerten Substituenten ($\alpha\alpha'$- und $\beta\beta'$-Stellung) nur vier Stereoisomere. Zum experimentellen Studium dieser Verhältnisse haben die Verfasser das *αα'-Dimethylpiperidin* untersucht. Das erforderliche *αα'-Dimethylpyridin*, C_7H_9N, vom Siedep. $142^1/_4$ bis $142^3/_4{}^0$ unter 765 mm Druck wurde aus technischem β-Picolin (Siedep. 140 bis $144,5^0$) durch fraktionierte Destillation isoliert und durch Überführung in das gut kristallisierende, luftbeständige Bromhydrat (Schmelzp. 210^0) gereinigt. Die Reduktion geschah mittels Natrium und Äthylalkohol. Das Reduktionsprodukt wurde nach Zersetzen des Alkoholats durch Wasser aus dem Wasserbade übergetrieben, das Destillat mit Salzsäure angesäuert, eingedampft und das salzsaure $\alpha\alpha'$-Dimethylpiperidin (Lupetidin) nach dem Waschen mit Aceton abgesaugt. In das Filtrat ging das Chlorhydrat einer neuen Base, die Verfasser Isolupetidin nennen. Das *αα'-Lupetidin*, $C_7H_{15}N$, aus seinem Chlorhydrat (Schmelzp. 281^0) durch Kali abgeschieden, siedete bei $127^1/_2$ bis $128^1/_4{}^0$ (Barom. 768 mm). Das Bromhydrat schmilzt bei 285^0, das Bitartrat bei 79^0, das Pikrat, $C_{13}H_{18}O_7N_4$, bei 162 bis 164^0. Das thiocarbaminsaure Salz, $C_{15}H_{30}N_2S_2$, schmilzt im kurzen, zugeschmolzenen Rohr bei etwa 109^0, in einem offenen oder genügend langen, zugeschmolzenen Rohr bei etwa 144^0. Die Versuche, das $\alpha\alpha'$-Lupetidin durch kristallisierte Tartrate zu spalten, ergaben ein negatives Resultat und liegt wahrscheinlich in diesem Lupetidin die Mesoverbindung vor. *Isolupetidin*, $C_7H_{15}N$, ist mit dem Lupetidin stereoisomer und bildet sich zu einem Drittel vom erhaltenen Gesamt-Lupetidin. Siedep. 132 bis $134,5^0$, Barom. 760 mm; in der Hauptmenge 132 bis 133^0, Barom. 760 mm. Das aus absolutem Alkohol und Aceton umkristallisierte Chlorhydrat schmilzt bei 232 bis 234^0, das Bromhydrat bei 245^0, das Pikrat bei 124 bis $127,5^0$, das thiocarbaminsaure Salz, $C_{15}H_{30}N_2S_2$, bei 124 bis 125^0. Das Bitartrat ist nicht kristallisiert zu erhalten. *Min.*

N. Menschutkin. Allylpiperidin[2]. — Verfasser gibt folgende Reaktionsformel an: $2(C_5H_{10})NH + C_3H_5Br = (C_5H_{10})(C_3H_5)N + (C_5H_{10})NH.HBr$, nach der es ihm gelang, das *Allylpiperidin*,

[1]) Ber. 32, 2525–2531. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 44.

das von Ladenburg[1]) nicht erhalten werden konnte, darzustellen. Er erhitzt das Gemisch von Piperidin und Allylbromid in Benzollösung einige Stunden auf dem Wasserbade. Der Niederschlag, der bei der Analyse die Zusammensetzung des Bromwasserstoffsalzes des Piperidins zeigte, wurde abfiltriert und die Benzollösung fraktioniert. Diallylpiperidinammoniumbromid war gar nicht entstanden. Das Allylpiperidin ist eine farblose Flüssigkeit, deren Siedepunkt = 151 bis 152°, $d_{18,5}$ = 0,8445. Dargestellt wurden ferner zur besseren Charakteristik dieser Base das Chloraurat, ein zähes Öl, und das Chloroplatinat, schöne, dunkelorange gefärbte Kristalle (Prismen) der Formel $[(C_5H_{10})(C_3H_5)N.HCl]_2PtCl_4$. Die Analysen wurden von Krjukow ausgeführt. *Lj.*

A. Samtleben. Über Perbromide einiger cyklischer Acetonbasen[2]). — Verfasser, der vor kurzem über Perhaloide[3]) von fettaromatischen tertiären Aminen berichtet hat, zeigt an neuen Beispielen, daß solche unter dem Einflusse von Alkalien leicht umgewandelt werden. *Perbrom-N-methyltriacetonalkaminbromhydrat* soll nach früheren Angaben unter dem Einflusse von NaOH oder Soda in einen gelben, bromhaltigen Körper vom Schmelzp. 67,5° übergehen. Diese Angabe wird vom Verfasser berichtigt. Digeriert man das Perbromid mit Sodalösung, so wird Methyltriacetonalkamin zurückgebildet und in geringer Menge entsteht nebenbei das in langen Nadeln (aus Ligroin) kristallisierende *N-Bromtriacetonalkamin* vom Schmelzp. 101°. *γ-Bromtetramethylpiperidin*, $C_9H_{18}NBr$, erhält man, wenn das aus Triacetonalkamin und HBr (vierfache Menge im Rohr auf 150°) entstehende Bromhydrat, $C_9H_{19}NBr_2$, mit Sodalösung verrieben wird. Lange, weiße Nadeln. Schmelzp. 45°. Beim längeren Liegen an der Luft lagert sich das γ-Bromtetramethylpiperidin langsam in Triacetoninbromhydrat um. *Perbrom-γ-bromtetramethylpiperidinbromhydrat*, $C_9H_{19}NBr_4$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol), die beim Verreiben mit Soda in *N-Brom-γ-bromtetramethylpiperidin*, $C_9H_{17}NBr_2$, übergehen. Gelbe Prismen (aus Ligroin). Schmelzp. 45°. *Perbrom-γ-jodtetramethylpiperidinbromhydrat*, $C_9H_{19}NBr_3J$. Nadeln ohne Schmelzpunkt und wenig beständig. *N-Brom-γ-jodtetramethylpiperidin*, $C_9H_{17}NBrJ$, entsteht in geringer Ausbeute aus dem Perbromid und Sodalösung. Warzenförmige Kristallnadeln (aus Methylalkohol). Schmelzp. 98°. *Perbromtriacetoninbromhydrat*, $C_9H_{18}NBr_3$, entsteht, wenn man Triacetonin in einem Gemisch von Alkohol und verdünnter HBr

[1]) Ber. 14, 233; JB. f. 1881, S. 950 ff. — [2]) Ber. 32, 663—667. — [3]) Ber. 31, 1141; JB. f. 1898, S. 1613.

löst und die molekulare Menge Brom in Bromkalium zufließen läßt. Orangerote Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt etwa 55°. *Dibromtetramethylpiperidinbromhydrat*, $C_9H_{18}NBr_3$, bildet sich aus dem vorigen Bromhydrat des Perbromides beim Erhitzen. Kurze Prismen (aus Wasser), die sich bei 170° zersetzen. Mit Sodalösung verrieben wird Triacetonin zurückgebildet. *Tr.*

H. Pauly. Notiz über cyklische Acetonbasen[1]). — Durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Phoron nach der Methode von Guareschi[2]) entsteht bekanntlich das Triacetonamin. Verfasser zeigt nun, daß auch das von Claisen[3]) beschriebene Benzalmesityloxyd beim Verrühren mit wässerigem Ammoniak glatt in eine cyklische Acetonbase, und zwar in das *Benzaldiacetonamin*, übergeht: $C_6H_5.CH:CH.CO.CH:C(CH_3)_2 + NH_3 = C_6H_5.CH.CH_2.CO.CH_2.C(CH_3)_2$ (CH und $C(CH_3)_2$ durch NH verbunden). Das Ende der Reaktion erkennt man daran, daß das in Wasser schwer lösliche Reaktionsprodukt zu festen Massen erstarrt. Aus dem Dibenzalaceton konnte bisher ein Piperidon nicht erhalten werden. *Min.*

Chinolingruppe.

P. F. Trowbridge. Perhaloide des Chinolins[4]). — Im Anschluß an seine Untersuchungen über die Perhaloide des Pyridins[5]) berichtete Verfasser über die *Perhaloide des Chinolins*. Von Halogenverbindungen des Chinolins wurden die Chloride schon von Schiff[6]) dargestellt. Das beim Erwärmen von Chinolin mit Bromwasserstoffsäure im Wasserbade sich bildende *Chinolinhydrobromid*, $C_9H_7N.HBr$, kristallisiert in farblosen, sehr zerfließlichen Nadeln. Das durch Erhitzen von Chinolin mit Jodwasserstoffsäure vom Siedep. 126 bis 127° in geringem Überschuß dargestellte *Chinolinhydrojodid*, $C_9H_7N.HJ$, scheidet sich aus alkoholischer Lösung in gelben, bei 135° schmelzenden Nadeln aus. Das durch Erhitzen von Chinolin mit Methyljodid im Wasserbade erhaltene *Chinolinmethyljodid*, $C_9H_7N.CH_3J$, erscheint in schwefelgelben, in Alkohol, Äther, Chloroform und Wasser löslichen, bei 72° schmelzenden Kristallen. Das beim Durchleiten von Methylbromid durch Chinolin entstehende *Chinolinmethylbromid*, $C_9H_7N.CH_3Br$, bildet farblose, bei 70° schmelzende, in Alkohol, Äther,

---

[1]) Ber. 32, 2244. — [2]) Atti R. Acc. delle Scienze di Torino 1894; JB. f. 1894, S. 1194. — [3]) Ber. 14, 351; JB. f. 1881, S. 621. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 66—72. — [5]) Daselbst 19, 322 u. 558; JB. f. 1897, S. 2486 ff. — [6]) Ann. Chem. 131, 112.

Chloroform und Wasser leicht, in Aceton wenig, in Benzol und Petroläther nicht lösliche Nadeln. Das durch Schütteln von Chinolinmethyljodid in wässeriger Lösung mit frisch gefälltem Chlorsilber dargestellte *Chinolinmethylchlorid*, $C_9H_7N.CH_3Cl.H_2O$, erscheint in schönen weißen, bei 126° schmelzenden, 1 Mol. Kristallwasser enthaltenden Kristallen, welches sie bei 140° verlieren, wobei sie rosenrote Farbe annehmen und sehr zerfließlich werden. Das beim Sättigen eines Gemisches von Chinolin und Bromwasserstoffsäure mit Brom sich bildende *Chinolinhydrobromidtetrabromid*, $C_9H_7N.HBr.Br_4$, kristallisiert in dunkelroten, in Äther, Chloroform und Wasser löslichen, anscheinend unzersetzt bei 39° schmelzenden Würfeln. Beim Stehen an der Luft zersetzt es sich unter Bromabgabe und man erhält schließlich eine ein Gemisch niederer Bromide darstellende, aus Chloroform in schönen, roten, bei 88° schmelzenden, in Alkohol, Äther, Chloroform und Wasser leicht löslichen Nadeln kristallisierende Verbindung. Das beim Sättigen einer wässerigen Lösung von Chinolinhydrochlorid mit Brom entstehende *Chinolinhydrobromiddibromid*, $C_9H_7N.HBr.Br_2$, scheidet sich aus Chloroformlösung in roten, bei 98 bis 99° schmelzenden Kristallen ab. Das beim Sättigen einer wässerigen Lösung von Chinolinmethylbromid mit Brom und Stehenlassen des abgeschiedenen Öles an der Luft sich bildende *Chinolinmethylbromiddibromid*, $C_9H_7N.CH_3Br.Br_2$, stellt gelbe, bei 108° schmelzende, in Wasser und Äther nicht, in Chloroform wenig, in absolutem Alkohol leicht lösliche Nadeln dar. Das durch Behandeln einer wässerigen Lösung von Chinolinhydrojodid (5 g) mit einer alkoholischen Lösung von Jod (15 g) dargestellte *Chinolinhydrojodidtetrajodid*, $C_9H_7N.HJ.J_4$, kristallisiert aus 60 proz. Alkohol in glänzend schwarzen, bei 76° schmelzenden Tafeln und wird auch beim Behandeln von Chinolinhydrobromid mit einer alkoholischen Jodlösung erhalten. Das beim Behandeln von Chinolinmethylchlorid, Chinolinmethylbromid und Chinolinmethyljodid mit alkoholischer Jodlösung im Überschuß sich bildende *Chinolinmethyljodidtetrajodid*, $C_9H_7N.CH_3J.J_4$, wird aus Alkohol in dunkelgrünen, bei 70° schmelzenden Kristallen erhalten. Das durch dreistündiges Einleiten von Chlor in ein Gemisch von Chinolin und Bromwasserstoffsäure in verdünnt wässeriger Lösung gewonnene *Chinolinhydrochloridbromid*, $C_9H_7N.HCl.Br$, kristallisiert aus Chloroform in feinen, gelben, bei 101 bis 102° schmelzenden Nadeln. Das beim Sättigen einer wässerigen Lösung von Chinolinmethylbromid mit Chlor entstehende *Chinolinmethylchloridbromid*, $C_9H_7N.CH_3Cl.Br$, fällt aus Chloroformlösung in gelben, bei 112° schmelzenden Schuppen aus.

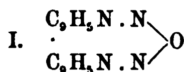
Das beim Sättigen einer wässerigen Lösung von Chinolinhydrojodid mit Chlor bei 100° sich bildende *Chinolinhydrochloridjodochlorid*, $C_9H_7N.HCl.JCl$, wird aus Chloroform, worin es wenig löslich ist, in gelben, bei 112° schmelzenden Prismen gewonnen. Das beim Sättigen einer wässerigen Lösung von Chinolinmethyljodid mit Chlor bei 100° entstehende *Chinolinmethylchloridjodochlorid*, $C_9H_7N.CH_3Cl.JCl$, fällt aus Chloroformlösung in gelben Kristallen aus. Das durch Sättigen von Chinolinhydrojodid in wässeriger Lösung mit Brom dargestellte *Chinolinhydrobromidjodobromid*, $C_9H_7NHBr.JBr$, bildet rote, bei 109° schmelzende, in absolutem Alkohol wenig lösliche Kristalle. Das endlich durch Sättigen einer wässerigen Lösung von Chinolinmethyljodid mit Brom gewonnene *Chinolinmethylbromidjodobromid*, $C_9H_7N.CH_3Br.JBr$, kristallisiert aus absolutem Alkohol in gelben, bei 108° schmelzenden Platten. Die Einwirkung von Brom auf Chinolinmethylchlorid und der Halogene auf die Äthylchloride des Chinolins ist noch nicht untersucht. Jod verdrängt das Chlor vollständig aus dem Chinolinhydrochlorid, es entstehen dabei aber nur teerige, nicht zu reinigende Produkte. Die Versuche ergeben, daß die normalen Chloride keine Perchloride bilden. Chlor scheint Brom und Jod aus der Normalstellung zu verdrängen und bildet dann mit dem verdrängten Halogen Jodochloride der normalen Chloride. Brom verdrängt Chlor vollständig unter Bildung von Perbromiden der normalen Bromide, Jod dagegen nur von seiner normalen Stelle, um dann mit ihm ein Jodbromid des normalen Bromids zu bilden. Jod verdrängt Chlor und Brom unter Bildung von Perjodiden des normalen Jodids. *Wt.*

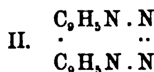
Chr. Knueppel. Über das p-Amidochinolin und einige Derivate desselben [1]). — Für die Darstellung des *p-Amidochinolins* im größeren Maßstabe ist die Methode von La Coste [2]) (Reduktion des p-Nitrochinolins vermittelst Zinnchlorür) sehr mühsam und relativ wenig ergiebig. Ein bequemeres Reduktionsmittel ist, wie die Versuche des Verfassers zeigen, das Eisenpulver, welches in die siedende, alkoholische Lösung des p-Nitrochinolins bei Gegenwart eines Metallchlorids, wie Chlorcalcium oder Chlormagnesium, in kleinen Portionen eingetragen wird. Aus 100 g Nitrochinolin erhält man so etwa 75 g eines Amidochinolins. Als Nebenprodukt bildet sich Azochinolin (gelbrote

[1]) Ann. Chem. 310, 75—88; vergl. auch Ber. 29, 703; JB. f. 1896, S. 1775 f. — [2]) Ber. 16, 670; JB. f. 1883, S. 1315.

Nadeln). *Thionyl-p-amidochinolin*, $C_8H_5N.C_6H_3.N:SO$, aus Amidochinolin und Thionylchlorid in Benzollösung bei Wasserbadtemperatur gewonnen, kristallisiert aus heißem Petroläther in schwefelgelben Nädelchen vom Schmelzp. 64 bis 65°, hat einen angenehmen, aromatischen Geruch und zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser allmählich unter SO_2-Entwickelung. *p-Amidochinolinthionaminsäure*, $C_3H_3N.C_6H_3.NH.SO_2H$, aus der Base und Schwefeldioxyd in ätherischer Lösung erhalten, bildet ein kanariengelbes, kristallinisches Pulver vom Schmelzp. 124° und ist in Äther und Benzol nicht, in Alkohol erst beim Erwärmen und in Wasser sehr leicht löslich. Das *Monochlorhydrat* des Amidochinolins, $C_9H_8N_2.HCl$, kristallisiert aus Alkohol in goldgelben Nadeln vom Schmelzp. 109°; das Dichlorhydrat, $C_9H_8N_2.2HCl$, ist in heißem Alkohol unlöslich und schmilzt erst bei 250°. *p-Chinylurethan*, $C_3H_3N.C_6H_3.NH.CO_2C_2H_5$, bildet sich bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Amidochinolin in Eisessiglösung bei Gegenwart von essigsaurem Natrium; es kristallisiert aus heißem Alkohol in etwas bräunlich gefärbten Tafeln vom Schmelzp. 168°, ist schwer in Wasser, leicht in heißem Alkohol und Benzol, weniger in Äther löslich. Das in Wasser leicht lösliche Chlorhydrat bildet weiße Nadeln. *p-Acetamidochinolin*, $C_3H_3N.C_6H_3.NH.CO.CH_3$, läßt sich am besten durch Zusatz von Essigsäureanhydrid zu einer Eisessiglösung der Base erhalten; es kristallisiert aus heißem Wasser in weißen Nadeln vom Schmelzp. 138°, ist leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, ziemlich löslich in heißem Benzol, schwer löslich in Äther. Das Chlorhydrat, $C_{11}H_{10}ON_2$, ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol nicht löslich und bildet weiße Nadeln. Das salicylsaure Salz, $C_{11}H_{10}ON_2.C_6H_4(OH).CO_2H$, kristallisiert aus Wasser in weißen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 140° und ist in heißem Wasser und in Alkohol leicht löslich. Das weinsaure Acetamidochinolin, $C_{11}H_{10}ON_2.4C_4H_6O_6$, bildet weiße, seidenweiche Nädelchen vom Schmelzp. 226° und ist in heißem Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Das *Jodmethylat*, $C_{11}H_{10}ON_2.CH_3J$, bildet feine, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 268° und ist in heißem Wasser leicht, in Alkohol und in Benzol schwer löslich. *p-Benzoylamidochinolin*, $C_9H_7N_2.CO.C_6H_5$, bildet sich durch Schütteln einer ätherischen Lösung der Base mit Benzoylchlorid und Natronlauge, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in gelblichen, derben Nadeln vom Schmelzp. 169° und ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Das Sulfat und das Chlorhydrat kristallisieren in Nadeln; das Nitrat bildet bräunlichgelbe Warzen. *p-Chinylhydrazin*, $C_8H_8N.C_6H_3.NH.NH_2$.

Das Zinndoppelsalz fällt als dicker, orangegelber Niederschlag aus, wenn das p-Amidochinolin in der gewöhnlichen Weise diazotiert und die berechnete Menge Zinnchlorür, in starker Salzsäure gelöst, hinzugefügt wird. Das Chlorhydrat, $C_9H_9N_3 . HCl$, bildet eine helle, bräunlichgelbe Kristallmasse. Das freie Hydrazin ist unbeständig und konnte nicht kristallinisch erhalten werden. *Benzyliden-p-chinylhydrazon*, $C_9H_7N_3 : CHC_6H_5$, aus dem Hydrazinchlorhydrat, Natriumacetat und Benzaldehyd, kristallisiert aus Wasser in langen, gelbroten Nadeln, aus Alkohol in rubinroten, glänzenden, würfelförmigen Kristallen vom Schmelzp. 203°. *p-Chinolinsemicarbazid*, $C_9H_6N . NH . NH . CO . NH_2$, aus dem Hydrazinchlorhydrat und cyansaurem Kalium in wässeriger Lösung, kristallisiert aus heißem Alkohol in weißen, glänzenden Nädelchen vom Schmelzp. 234°. *p-Chinylhydrazon der Brenztraubensäure*, $C_9H_6N . NH . N : C(CH_3) . CO_2H$, bildet ein hellgelbes, kristallinisches Pulver vom Schmelzp. 189° und ist in Alkohol und Wasser unlöslich. Das Chlorhydrat dieses Hydrazons entsteht aus dem Hydrazinchlorhydrat und Brenztraubensäure und kristallisiert aus Alkohol in orangeroten Nadeln vom Schmelzp. 201°. *p-Azochinolin*, $C_3H_3N . C_6H_3 . N : N . C_6H_3 . N . C_3H_3$, bildet sich als Nebenprodukt bei der Reduktion des p-Nitrochinolins (s. o.), kristallisiert aus Alkohol oder Benzol in glänzenden, orangeroten Nädelchen vom Schmelzp. 248° und ist in verdünnten Säuren leicht löslich. Das Chlorhydrat kristallisiert aus Alkohol in dunkel orangeroten, glänzenden Nadeln. *p-Azoxydichinyl* (I) bildet sich durch Behandlung von Nitrochinolin in heißer, methylalkoholischer Lösung mit Natriummethylat, kristallisiert in goldgelben Nadeln, schmilzt bei 280° noch nicht, ist unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol und Benzol, reichlicher in Toluol und Xylol.

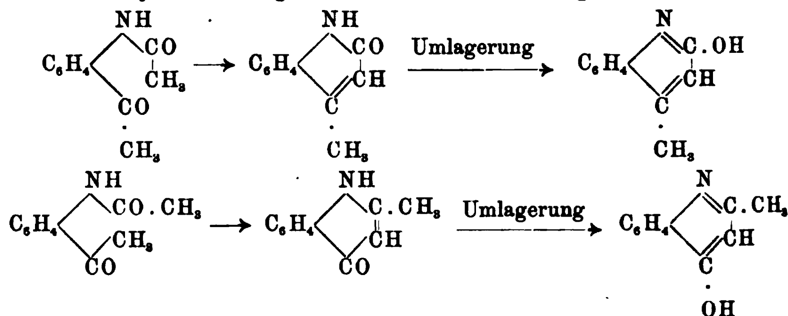
I. 

II. 

p-Azodichinyl (II) entsteht durch Destillation des Azoxydichinyls mit Eisenpulver im Wasserstoffstrome und kristallisiert aus Xylol in gelben Nadeln, welche bei 280° noch nicht schmelzen. *Chinolin-p-azodimethylamidobenzol*, $C_3H_3N . C_6H_3N : N . C_6H_4 . N(CH_3)_2$. Das Chlorhydrat, $C_{17}H_{16}N_4 . 2 HCl$, bildet sich durch Behandeln von diazotiertem p-Amidochinolin mit Dimethylanilin in Eisessiglösung bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure, kristallisiert aus heißem Alkohol in stahlblauen, glänzenden Nädelchen und ist in Wasser nicht, in Alkohol, Eisessig und verdünnter Salzsäure löslich. Die freie Azoverbindung konnte nicht kristallinisch erhalten werden.

Phenyl-p-diazoamidochinolin, $C_9H_3N.C_6H_3.NH.N:N.C_6H_5$. Das Chlorhydrat, $C_{15}H_{12}N_4.HCl$, entsteht beim Versetzen von Diazobenzolchlorid mit Amidochinolin in verdünnter alkoholischer Lösung und kristallisiert aus heißem Alkohol in roten Nadeln. Das freie Phenyldiazoamidochinolin kristallisiert aus verdünntem Alkohol in langen, feinen, orangegelben Nadeln vom Schmelzp. 142° und ist in Wasser nicht, in Alkohol und Benzol sehr leicht, in Äther weniger leicht löslich. Das *Jodmethylat*, $C_{15}H_{12}N_4.CH_3J$, bildet, aus heißem Wasser umkristallisiert, glänzende, tiefrotbraune, feine Nädelchen vom Schmelzp. 220°. *Min.*

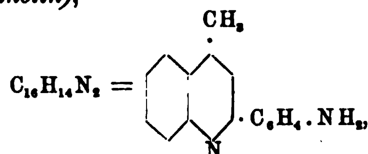
R. Camps. Synthese von α- und γ-Oxychinolinen (Vorläufige Mitteilung)[1]). — Das Acetyl-o-amidoacetophenon erleidet beim Erhitzen mit Natronlauge in wässerig-alkoholischer Lösung eine innere Anhydridbildung im Sinne der Gleichungen:



gleichzeitig wird etwas o-Amidoacetophenon aus dem Acetylderivat abgespalten. Ersteres kondensiert sich einerseits mit einem zweiten Molekül o-Amidoacetophenon zu einem neuen Flavanilin, dem Ortho-Isomeren des Flavanilins (p-Flavanilin) von Fischer und Rudolph[2]), andererseits mit einem Molekül Acetyl-o-amidoacetophenon zum Acetyl-o-Flavanilin. Diese beiden Substanzen treten jedoch nur in geringer Menge auf. Bei obiger Reaktion entstehen nicht in allen Fällen α- und γ-Oxychinoline nebeneinander. Bei dem Acetyl-o-amidoacetophenon verläuft die innere Anhydridbildung nach zwei Richtungen. Die Reaktion ist zweideutig, es entstehen α- oder γ-Oxychinoline, wenn Carboxyl- und Säurerest nach dem Typus ($.CO.CH_2.R$) zusammengesetzt sind. Die Reaktion ist eindeutig, es entstehen α- und γ-Oxychinoline, wenn nur einer der beiden Reste nach dem Typus ($.CO.CH_2.R$) aufgebaut

[1]) Ber. 32, 3228—3234. — [2]) Ber. 15, 1500; 16, 73; 19, 1038; JB. f. 1882, S. 1491; f. 1885, S. 1013; f. 1886, S. 959.

ist, der andere nach dem Typus (.CO.R), wo R z. B. H, OH, COOH, C_6H_5 bedeutet. Die Reaktion versagt natürlich, wenn Carbonyl- und Säurerest dem Typus (.CO.R) angehören, z. B. beim Benzoylamidobenzaldehyd, Formylamidobenzophenon. Bei der Kondensation des Acetyl-o-amidoacetophenons wurden folgende Verbindungen erhalten: 1. *α-Oxy-γ-methylchinolin*, $C_{10}H_9ON$, vom Schmelzp. 223°. 2. *α-Methyl-γ-oxychinolin*, $C_{10}H_9ON$, breite, seideglänzende, bitter schmeckende Nadeln vom Schmelzp. 231°; Reaktion mit Eisenchlorid blutrot. 3. *o-Flavanilin (α-o-Amidophenyl-γ-methylchinolin)*,



welches aus Alkohol in breiten, gelben, stark lichtbrechenden Nadeln vom Schmelzp. 83 bis 84° kristallisiert. 4. *Acetyl-o-Flavanilin*, $C_{18}H_{16}ON_2$, breite, weiße Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzp. 138°. Das o-Flavanilin entsteht in größerer Menge durch längeres Erhitzen zweier Molekulargewichte o-Amidoacetophenon mit Natronlauge in alkoholisch-wässeriger Lösung. Auch bei der Destillation von o-Amidoacetophenon wurde zuweilen die Bildung des o-Flavanilins beobachtet; im Vakuum tritt diese Reaktion nicht ein. Das o-Flavanilin ist mit dem von A. Bischler [1]) aus o-Amidoacetophenon und Ameisensäure als Formylderivat erhaltenen Isoflavanilin identisch. Durch kurzes Erhitzen von Ameisensäure mit o-Amidoacetophenon konnte Verfasser das Formyl-o-amidoacetophenon vom Schmelzp. 79° neben wenig Formyl-o-Flavanilin darstellen. Ersteres geht durch Kochen mit Natronlauge in γ-Oxychinolin, Kynurin, über. Das aus o-Nitroacetophenon (Siedep. 159° unter 16 mm Druck) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhaltene *o-Amidoacetophenon* siedet bei 250 bis 252° unter gewöhnlichem Druck und bei 135° unter 17 mm Druck. Es besitzt einen eigentümlichen, basenartigen und zugleich süßlichen Geruch, der im verdünnten Zustande an Jasminblüten erinnert. Neben dem Amidoacetophenon erhält man bei der Reduktion einen öligen Körper, welcher in größerer Menge bei der Behandlung von o-Nitroacetophenon mit Zinn und 5 proz. Salzsäure oder mit Zinkstaub und Wasser bei Gegenwart von Salmiak entsteht. Das Öl siedet im Vakuum bei 127 bis 128°

[1]) Ber. 26, 1350; JB. f. 1893, S. 1268.

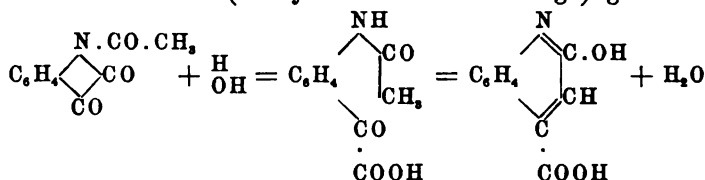
und 16 mm Druck, löst sich nicht in verdünnter Salzsäure und bildet beim Überhitzen unter Luftzutritt Indigo. Es reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung erst beim Kochen und wird durch stärkere Reduktion mit Zinn und konzentrierter Salzsäure in o-Amidoacetophenon übergeführt. — Wie das Acetyl-o-amidoacetophenon reagieren auch Propionyl-, Butyryl-, Formyl- und Benzoyl-o-amidoacetophenon, die beiden letzteren natürlich nur im eindeutigen Sinne. Aus Acetessigester und Benzoylessigester und o-Amidoacetophenon entstehen beim Erhitzen auf 150° das *α-Oxy-β-acetyl-γ-methylchinolin* und das *α-Oxy-β-benzoyl-γ-methylchinolin.* Ferner entstehen in gleicher Weise aus Acetyl-o-amidobenzaldehyd das Carbostyril, aus Acetyl-o-amidobenzophenon das α-Oxy-γ-phenylchinolin, aus N-Acetylisatin die α-Oxycinchoninsäure und aus Acetyl-o-amidobenzoësäureester das α-γ-Dioxychinolin. Die Einwirkung von Bromessigester auf o-Amidoacetophenon bei 150 bis 160° führt neben der Bildung von bromwasserstoffsaurem o-Amidoketon zum o-Flavanilin und dem o-Acetylanilidoessigester, der durch Verseifung die zugehörige Säure vom Schmelzp. 225° liefert, ohne daß Indolringschluß eintritt. Beim Erhitzen dieses Esters mit Natronkalk entsteht Skatol; beim Erhitzen mit Natriumdraht in Toluollösung erhält man neben Skatol Skatolcarbonsäure vom Schmelzp. 166°. *Min.*

Rudolf Camps. Synthese von α- und γ-Oxychinolinen. (Erste Mitteilung)[1]. — Über den theoretischen Teil der vorliegenden Arbeit und über die Kondensation des Acetyl-o-amido-acetophenons bei Gegenwart von Natronlauge ist schon aus anderer Quelle berichtet worden[2]. — In gleicher Weise wie das Acetylderivat verhält sich auch das Propionylderivat des o-Amidoacetophenons gegen Natronlauge. Es wird in das α-Oxy-β-methyl-γ-methylchinolin und in das α-Äthyl-γ-oxychinolin übergeführt; auch bei dieser Reaktion entsteht etwas o-Flavanilin neben Propionyl-o-Flavanilin. Das *Propionyl-o-amidoacetophenon*, $CH_3.CH_2.CO.NH\,C_6H_4.CO.CH_3$, durch Erhitzen des Amidoketons mit Propionsäureanhydrid dargestellt, bildet rhombische Kristalle oder Nadeln vom Schmelzp. 69°. Das *α-Oxy-β-methyl-γ-methylchinolin*, $C_{11}H_{11}ON$, kristallisiert aus absolutem Alkohol in großen, breiten, blätterartigen, weißen Nadeln vom Schmelzp. 266° und ist mit dem β-γ-Dimethylcarbostyril von Knorr[3]) identisch. Das *Propionyl-o-flavanilin*, $C_{19}H_{18}ON_2$, bildet sich auch aus o-Flavanilin und

[1]) Arch. Pharm. 237, 659—691. — [2]) Vergl. vorstehendes Referat. — [3]) Ann. Chem. 245, 358; JB. f. 1888, S. 1171.

Propionsäureanhydrid, kristallisiert aus heißem Alkohol in gelblichen, feinen Nadeln vom Schmelzp. 137° und ist in Benzol leicht löslich. Das *α-Äthyl-γ-oxychinolin*, $C_{11}H_{11}ON$, kristallisiert aus verdünntem, heißem Alkohol in verfilzten Nädelchen vom Schmelzp. 184 bis 185°; aus heißem Wasser kristallisiert es in Nadeln, die 1 Mol. Kristallwasser enthalten. Das Chlorhydrat bildet feine Nadeln; das Quecksilberdoppelsalz ist ein kristallinischer, nur in viel heißem Wasser löslicher Niederschlag und schmilzt gegen 220° unter Schwärzung; das Pikrat (citronengelbe, lange, dünne Nadeln) schmilzt bei 166 bis 167°; das Chloroplatinat, $(C_{11}H_{11}ON.HCl)_2PtCl_4$, bildet ziegelrote, derbe Prismen vom Schmelzp. 190°. — Das aus o-Amido-acetophenon und Buttersäureanhydrid dargestellte *Butyryl-o-amidoacetophenon*, $CH_3.CH_2.CH_2.CO.NH.C_6H_4.CO.CH_3$, scheidet sich aus wenig warmem Alkohol in großen, rhomboëdrischen Kristallen vom Schmelzp. 55° ab und wird beim Kochen mit Natronlauge zum α-Oxy-β-äthyl-γ-methylchinolin und α-Propyl-γ-oxychinolin kondensiert. Ebenfalls entstehen hier analoge Nebenprodukte: o-Flavanilin, Butyryl-o-flavanilin und o-Amidoacetophenon. Das *α-Oxy-β-äthyl-γ-methylchinolin*, $C_{12}H_{13}ON$, kristallisiert aus heißem Alkohol in weißen, seideglänzenden, langen Nadeln vom Schmelzp. 226°. Das *γ-Oxy-α-propylchinolin*, $C_{12}H_{13}ON$, ist in kaltem Alkohol sehr leicht löslich und scheidet sich aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Wasser in verfilzten, blättchenartigen Nadeln vom Schmelzp. 166° ab; aus heißem Wasser erhält man kristallwasserhaltige Nadeln. Löslich in Natronlauge und Salzsäure; Eisenchloridreaktion blutrot. Das Platindoppelsalz, $(C_{12}H_{13}ON.HCl)_2PtCl_4$, bildet orangefarbige, breite Nadeln und schmilzt bei 228° unter Aufschäumen. Das *Butyryl-o-flavanilin*, $C_{20}H_{20}ON_2$, bildet weiße Kristallblätter vom Schmelzp. 104° und wird beim Erhitzen mit Salzsäure glatt verseift. Der *Acetyl-o-amidobenzaldehyd*, $CH_3.CO.NH.C_6H_4.CHO$, welcher in quantitativer Ausbeute aus dem Aldehyd und Essigsäureanhydrid in ätherischer Lösung erhalten wird und derbe, glasglänzende Prismen oder seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 71° bildet, geht durch Einwirkung von Natronlauge in der Wärme in *α-Oxychinolin*, C_9H_7ON, vom Schmelzp. 198 bis 199° über. In ganz analoger Weise läßt sich aus dem Acetyl-o-amidobenzophenon vom Schmelzp. 88 bis 89° das noch nicht bekannte *α-Oxy-γ-phenylchinolin*, $C_{15}H_{10}(OH)N$, aufbauen. Letzteres kristallisiert aus Alkohol in farblosen, glasglänzenden, derben, prismatischen Nadeln vom Schmelzp. 259° und destilliert bei höherer Temperatur unzersetzt; es ist in heißem Wasser, Äther, Ligroin,

Chloroform nur schwer, in Eisessig und in heißem Alkohol leicht löslich. Die Salze mit Säuren oder Alkalien werden schon durch Wasserzusatz zersetzt. Das Chlorhydrat bildet feine Nadeln, das Natriumsalz eine weiße, kristallinische Masse; das Chloroplatinat kristallisiert in hellgelben Nädelchen. Durch Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome geht das Oxyphenylchinolin in das γ-Phenylchinolin (Schmelzp. 61°) über. Dieses Phenylchinolin gibt ein Chloroplatinat (gelbe Täfelchen) vom Schmelzp. 245° und zeigt in schwefelsaurer Lösung blaue Fluorescenz. In ganz gleicher Weise wie die Acidylderivate der o-Amidoketone und Aldehyde reagieren auch die Acidylverbindungen der o-Amidoketonsäuren, selbst wenn sie in Form ihrer Anhydride zur Anwendung gelangen. So wird der Indolring des *n-Acetylisatins* (gelbe, prismatische Nadeln vom Schmelzp. 141°) beim Kochen mit Natronlauge zuerst durch Wasseraufnahme zur Acetylisatinsäure aufgespalten und dann der Chinolinring unter Wasseraustritt und Bildung der α-Oxy-γ-chinolincarbonsäure (α-Oxycinchoninsäure Königs) geschlossen:



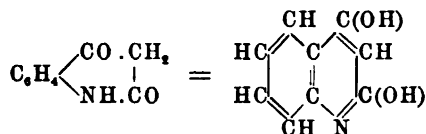
Die *α-Oxycinchoninsäure* kristallisiert aus heißem Wasser in farblosen Nadeln mit 1 Mol. Kristallwasser, schmilzt wasserfrei bei etwa 340° und geht beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 120° in die *Chlorcinchoninsäure* vom Schmelzp. etwa 224° über. Durch Natriumäthylat wird die gechlorte Säure leicht in die *α-Äthoxylcinchoninsäure* vom Schmelzp. 146° übergeführt. In analoger Weise wie aus der Acetyl-o-amidobenzoylameisensäure die α-Oxycinchoninsäure entsteht, bildet der Acetyl-o-amidobenzoësäureester, $CH_3 . CO . NH . C_6H_4 . COOC_2H_5$, unter Wasseraustritt und sekundärer Abspaltung von Alkohol das schon bekannte *α-γ-Dioxychinolin* (γ-Oxycarbostyril) vom Schmelzp. 185°. Die Kondensation gelingt aber hier nicht durch Natronlauge, sondern nur bei vollständigem Ausschluß von Wasser durch fein verteiltes Natrium in Toluollösung. *Min.*

Walter Noël Hartley und James J. Dobbie. Studium der Absorptionsspektra des Isatins, Carbostyrils und ihrer Alkylderivate in Beziehung zur Tautomerie[1]. — Ausgehend von der Tat-

[1]) Chem. Soc. J. 75, 640—661.

sache, daß die Substitution eines Wasserstoffatoms durch eine Methyl- oder Äthylgruppe, ohne die Struktur der Verbindung sonst zu verändern, nur die allgemeine Absorption für jede in das Molekül eintretende CH_2-Gruppe vermehrt, d. h. den durchgelassenen Teil des Spektrums verkürzt, aber den Charakter der Absorption nicht ändert, zogen die Verfasser aus ihrer Untersuchung der Absorptionsspektra des Isatins, Carbostyrils und ihrer Alkylderivate folgende Schlüsse: Das *Carbostyril* und das sogenannte *Methylpseudocarbostyril* haben die gleiche Konstitution und ist das letztere das wahre Methylderivat des ersteren. Ebenso ist die als *Äthylpseudocarbostyril* bezeichnete Verbindung das normale Äthylderivat des Carbostyrils. Dagegen ist das sogenannte *Methylcarbostyril* nicht das wahre Äthylderivat des Carbostyrils und besitzt nicht die gleiche Konstitution wie dieses. Aus der Ähnlichkeit der Kurven der Molekularabsorption bei dem Carbostyril und dem Methylpseudocarbostyril wird gefolgert, daß, wenn das letztere die Konstitution eines Lactams besitzt, das erstere ebenso konstituiert sein muß. Ebenso besitzen das *Isatin* und das sogenannte *Methylpseudoisatin* die gleiche Konstitution und ist das *Isatin* demnach ein Lactam. Das sogenannte *Methylisatin* ist nicht das wahre Alkylderivat des Isatins, da die Kurven der Molekularabsorption bei beiden Verbindungen völlig verschieden sind. *Wt.*

H. Erdmann. γ-Oxycarbostyril aus Anthranilsäure [1]). — Das *γ-Oxycarbostyril* kann als inneres Anhydrid der o-Amidobenzoylessigsäure und auch als Dioxychinolin aufgefaßt werden:



Verfasser versuchte, aus Anthranilsäuremethylester und Essigester den Äthylester der o-Amidobenzoylessigsäure darzustellen. Der Körper wurde aber nur in ätherischer Lösung erhalten und ist selbst in diesem Zustande sehr unbeständig. Aus der Lösung scheidet sich spontan oder rascher beim Schütteln mit sehr verdünnter Salzsäure ein schwer lösliches Produkt in Form von feinen, weißen, sehr voluminösen Nadeln ab, die sich in heißer, sehr verdünnter Natriumcarbonatlösung unter CO_2-Entwickelung lösen.

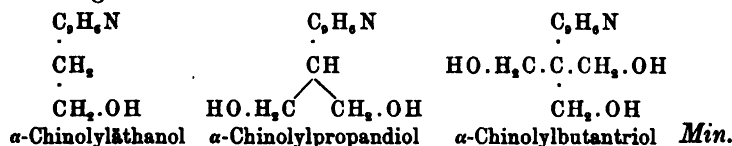
[1]) Ber. 32, 3570—3573; vergl. auch Camps, daselbst, S. 3228, sowie die vorhergehenden Referate.

Dieser Körper hat die Zusammensetzung $C_9H_7O_2N$ und stellt zweifellos das γ-Oxycarbostyril dar. Es löst sich in allen organischen Lösungsmitteln nur sehr schwierig auf und schmilzt auf dem Platinblech erst bei sehr hoher Temperatur. Neben dem γ-Oxycarbostyril wurde bei obiger Reaktion der *Diacetylanthranilsäuremethylester*, $C_{12}H_{13}O_4N$, erhalten, welcher aus Alkohol in dicken, glänzenden Prismen kristallisiert und gegen 180° schmilzt. Der Ester besitzt einen brennenden Geschmack, löst sich in Alkalien erst beim Kochen und spaltet in wässeriger Lösung leicht Essigsäure ab. *Min.*

Wilhelm Koenigs. Über Kondensationsprodukte des Formaldehyds mit Chinaldin[1]). — Durch Erwärmen von Chinaldin mit Formaldehydlösung hat Verfasser neben dem Chinaldinalkin zwei neue Basen, das α-Chinolylpropandiol und das α-Chinolylbutantriol, erhalten. Diese Körper enthalten, ebenso wie die Verbindungen des Formaldehyds mit Lepidin[2]), nur eine einzige Seitenkette, wie die Oxydation derselben zu Chinaldinsäure beweist. Das *α-Chinolyläthanol* (Chinaldinalkin von Methner), $C_9H_6N.CH_2.CH_2.OH$, kristallisiert aus Essigester in farblosen, sechsseitigen Täfelchen vom Schmelzp. 104 bis 105°. Das Pikrat kristallisiert aus Wasser in gelben Nädelchen vom Schmelzp. 165° unter Zersetzung; das Goldsalz (gelbe Schuppen) schmilzt nicht scharf bei 132 bis 135°; das Platindoppelsalz kristallisiert in gelbroten Täfelchen und schmilzt bei 210° unter Zersetzung. *α-Chinolylpropandiol*, $C_9H_6N.C_3H_5(OH)_2$, entsteht, wenn Chinaldin (1 Tl.) mit 40 proz. Formaldehydlösung (1 Tl.) im Rohr 40 Stunden lang im Wasserbade erhitzt wird. Es kristallisiert aus Wasser oder Essigäther in farblosen Prismen vom Schmelzp. 116 bis 117°; es ist leicht löslich in Alkohol, Holzgeist, Methylol, Aceton, Chloroform, schwer löslich in kaltem Essigester und Benzol, sehr schwer in Äther, Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Das Nitrat kristallisiert aus Alkohol in farblosen Nädelchen; das Pikrat (gelbe Nädelchen aus Wasser) schmilzt bei 146 bis 147°; das Goldsalz bildet längliche Täfelchen; das Platinsalz, $(C_{12}H_{13}O_2N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, bildet gelbrote Nadeln und schmilzt wasserfrei bei 155 bis 160° unter Zersetzung. Durch Erhitzen von α-Chinolylpropandiol mit rauchender Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,96) und amorphem Phosphor im Rohr auf 150 bis 160° entsteht das *α-Isopropylchinolin*[3]), $C_{12}H_{13}N$ (Pikrat Schmelzp. 155°, *Platinsalz* Schmelzp. 194°), welches mit

[1]) Ber. 32, 223—231. — [2]) Ber. 31, 2364; JB. f. 1898, S. 2436. — [3]) Doebner, Ann. Chem. 242, 274; JB. f. 1887, S. 2096.

der aus α-Isopropylcinchoninsäure dargestellten Base identisch ist. *α-Chinolylbutantriol*, $C_9H_6N . C_4H_6(OH)_3$, entsteht durch Erhitzen von α-Chinolylpropandiol mit 40proz. Formaldehydlösung auf dem Wasserbade, schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Essigester und aus Benzol bei 143° und ist leicht löslich in Äthyl- und Methylalkohol und Chloroform, etwas schwerer in Essigester, schwer löslich in Benzol und in Äther. Das Chlorhydrat, $C_{13}H_{15}O_3N . HCl$, bildet Kristalle vom Schmelzp. 143 bis 146°. Das Goldsalz kristallisiert in gelben Blättchen mit 1 Mol. Kristallwasser und schmilzt lufttrocken bei 86°, wasserfrei bei 122 bis 123°. Das α-Chinolylbutantriol gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure Chinaldinsäure; bei der Reduktion mit rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor entsteht dasselbe α-Isopropylchinolin, welches auch aus dem α-Chinolylpropandiol entstanden war. Neben dem 1-Propylchinolin bildet sich eine jodhaltige Base vom Schmelzp. 132 bis 134°. Zum Schlusse teilt Verfasser die Beobachtungen mit, welche gegen die Annahme eines kristallwasserähnlich gebundenen Moleküls Formaldehyd im α-Chinolylbutantriol sprechen. Die oben beschriebenen Kondensationsprodukte des Formaldehyds mit Chinaldin besitzen sehr wahrscheinlich die durch folgende Formeln ausgedrückte Konstitution:



α-Chinolyläthanol α-Chinolylpropandiol α-Chinolylbutantriol *Min.*

Wilhelm Königs. Über die Einwirkung von Aldehyden auf solche Chinolinderivate, welche eine Methyl- oder Methylengruppe in α- oder γ-Stellung enthalten [1]. — Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von α- oder γ-Methylchinolin und Benzaldehyd mit etwas Chlorzink entstehen bekanntlich Benzylidenchinaldin und Benzylidenlepidin, $C_6H_5 . CH : CH . C_9H_6N$, welche *gelb* gefärbte, schwer lösliche Chlorhydrate bilden. Erhitzt man aber 2 Mol.-Gew. eines der beiden genannten Methylchinoline mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und etwas Chlorzink auf 150 bis 160°, so entstehen, wie Verfasser gefunden hat, neben geringen Mengen jener schon bekannten Benzylidenverbindungen neue Kondensationsprodukte von der Formel $C_{27}H_{22}N_2$ oder $C_6H_5 . CH(CH_2 . C_9H_6N)_2$, für welche Verfasser die Namen Benzylidendichinaldin und Benzylidendilepidin vorschlägt. Diese Basen bilden mit Mineralsäuren *farblose* Salze.

[1] Ber. 32, 3599—3613.

Das *Benzylidendichinaldin* fällt aus der Lösung der Salze als farbloses, zähes Harz aus, welches aus keinem Lösungsmittel kristallisiert. Es ist in Alkohol, Äther, Essigester und Benzol leicht, in Wasser schwer löslich. Das Chlorhydrat, $C_{27}H_{22}N_2.2HCl$, bildet schöne, farblose Täfelchen und schmilzt unscharf gegen 156° unter Gasentwickelung. Das Nitrat und Sulfat bilden farblose Kristalle; das Platinsalz, $C_{27}H_{24}N_2.PtCl_6 + 3H_2O$, kristallisiert in gelben Säulchen und schmilzt unter Zersetzung gegen 240°. Erhitzt man das Chlorhydrat mit Benzaldehyd und Chlorzink auf 160 bis 170°, so bilden sich unter Abspaltung eines Chinaldinrestes 2 Mol. des einfachen Benzylidenchinaldins nach der Gleichung: $C_6H_5.CH(CH_2.C_9H_6N)_2 + C_6H_5.CHO = 2C_6H_5.CH:CH.C_9H_6N + H_2O$. Das *Benzylidendilepidin*, $C_{27}H_{22}N_2$, kristallisiert aus Sprit in farblosen Prismen, schmilzt unscharf bei 110 bis 127° unter Zersetzung und ist in heißem Benzol leicht löslich. Das Chlorhydrat, $C_{27}H_{24}N_2Cl_2 + 2H_2O$, kristallisiert aus heißer, verdünnter Salzsäure in konzentrisch angeordneten Nadeln oder Prismen; das Platinsalz, $C_{27}H_{24}N_2PtCl_6 + 6H_2O$, fällt in sehr schwer löslichen, hellgelben, kristallinischen Flocken aus, welche bei 265° noch nicht schmelzen. — *Benzylmethylollepidin*, $C_9H_6N.CH(CH_2.OH).CH_2.C_6H_5$, entsteht beim Erhitzen von Benzyllepidin, $C_9H_6N.CH_2.C_7H_7$, mit 40 proz. Formaldehydlösung im Rohr im Wasserbade. Es kristallisiert aus heißem Benzol in farblosen, zugespitzten Prismen vom Schmelzpunkt etwa 150°, ist in Alkohol ziemlich leicht löslich, in Benzol und Essigester schwerer löslich, noch schwerer in Ligroin, aus welchem es in weißen Warzen kristallisiert. Das Chlorhydrat ist harzig; das ebenfalls harzige Platinsalz, $(C_{18}H_{17}ON)_2H_2PtCl_6$, verwandelt sich nach kurzem Erwärmen in eine hell gelbrote, blätterige Kristallmasse, ist in Alkohol kaum löslich und schmilzt bei 234° unter Zersetzung. — *Benzylmonomethylolchinaldin*, $C_9H_6N.CH(CH_2.OH).CH_2.C_6H_5$, und *Benzyldimethylolchinaldin*, $C_9H_6N.C(CH_2.OH)_2.CH_2.C_6H_5$. Diese beiden Basen entstehen nebeneinander bei 38 stündigem Erhitzen von 5 g Benzylchinaldin mit 20 ccm 40 proz. Formaldehydlösung im Rohr im Wasserbade. Die Trennung und Reinigung der Basen erfolgt durch Überführung derselben in die sauren Oxalate in alkoholischer Lösung. Das im Alkohol schwer lösliche, saure Oxalat der Monomethylolbase fällt in farblosen Nadeln aus und liefert beim Zersetzen mittels Sodalösung das freie *Benzylmonomethylolchinaldin*, $C_{18}H_{17}ON$, welches aus Äther in farblosen Prismen oder Täfelchen vom Schmelzp. 113 bis 114° kristallisiert und in Ligroin ziemlich leicht löslich ist. Das aus dem leichter löslichen Oxalat isolierte *Benzyldimethylol-*

chinaldin, $C_{19}H_{19}O_2N$, scheidet sich aus Sprit in farblosen Säulen vom Schmelzp. 141 bis 142° aus und gibt ein Chlorhydrat, $C_{19}H_{19}O_2N.HCl$ (farbloses Kristallpulver), welches unscharf gegen 185° schmilzt. Durch Kondensation von Benzylchinaldin mit Chloral wurde ein bei 173° schmelzendes, kristallisiertes, noch nicht genauer untersuchtes Produkt erhalten. Es gelang nicht, das Benzylchinaldin aus Benzylalkohol und Chinaldin darzustellen. Benzylidenchinaldin reagiert nicht mit Formaldehyd. — *Monomethylol- und Dimethylol-ms-methylacridin*, $C_{13}H_8N.CH_2.CH_2.OH$ und $C_{13}H_8N.CH(CH_2.OH)_2$, bilden sich gleichzeitig bei der Kondensation von ms-Methylacridin (Schmelzp. 117 bis 118°) mit Formaldehyd in wässerig-alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur. Als Hauptprodukt entsteht die Monomethylolbase, welche in Alkohol und in Chloroform leichter löslich ist als die Dimethylolverbindung, gelbe Flocken vom Schmelzp. 115 bis 125° darstellt und ein in gelben Nädelchen kristallisierendes Chlorhydrat, $C_{15}H_{13}ON.HCl$, liefert. Das *Dimethylol-ms-methylacridin*, $C_{16}H_{15}O_2N$, kristallisiert aus Alkohol in feinen, schwefelgelben Nädelchen und schmilzt bei 194° unter Zersetzung. Das Hydrochloraurat der Base kristallisiert in gelben Nädelchen. — *Methylol-ms-äthylacridin*, $C_{13}H_8N.CH(CH_3).CH_2.OH$, entsteht durch Erhitzen von ms-Äthylacridin (gelbliche Nadeln oder flache Prismen aus Sprit, Schmelzp. 112 bis 113°) mit 40proz. Formaldehydlösung im Rohr im Wasserbade. Es scheidet sich aus kochendem Essigester in gelben, glänzenden, derben Kriställchen vom Schmelzp. 183° ab, löst sich schwer in kaltem Alkohol, noch schwerer in Äther, leichter in Methylalkohol und ziemlich leicht in Chloroform; löslich in verdünnter Salzsäure mit tiefgelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz. Das Golddoppelsalz kristallisiert aus verdünnter Salzsäure in gelben Nadeln; das Platinsalz, $(C_{16}H_{15}ON)_2H_2PtCl_6$, bildet orangegelbe, schwer lösliche Nädelchen und schmilzt gegen 225° unter Zersetzung. Acridin bleibt beim Erhitzen mit Formaldehydlösung im Wasserbade unverändert. — *Methyloldesoxyconchinin*, $C_{21}H_{26}O_2N_2$, aus Desoxyconchinin vom Schmelzp. 82° und Formaldehydlösung, ist in den gewöhnlichen organischen Solvenzien leicht löslich, außer in Ligroin, kristallisiert aber nicht. Das Platindoppelsalz, $C_{21}H_{26}O_2N_2.H_2PtCl_6 + 2H_2O$, scheidet sich in undeutlich kristallinischen Flocken ab und schmilzt bei 270° noch nicht. *Methyloldesoxycinchonin*, $C_{20}H_{24}ON$, aus Desoxycinchonin und Formaldehydlösung, konnte nicht in kristallisiertem Zustande erhalten werden. Das Platindoppelsalz, $C_{20}H_{24}ON.H_2PtCl_6 + 2H_2O$, ist kristallinisch und färbt sich bei 268° schwarz, ohne zu schmelzen. Cinchonin, Conchinin

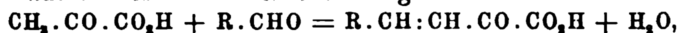
und Cinchen reagieren nicht mit Formaldehyd. — Beim Erhitzen von Papaverin mit konzentrierter Formaldehydlösung im Rohr im Wasserbade entsteht nach der Gleichung: $C_{20}H_{21}O_4N + CH_2O = C_{21}H_{21}O_4N + H_2O$ ein als *Methylenpapaverin* bezeichnetes Kondensationsprodukt, dessen Konstitution noch nicht aufgeklärt ist. Der Körper scheidet sich aus Sprit auf Zusatz von Äther in farblosen Nädelchen aus und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol bei 155 bis 156°. Das Chlorhydrat (gelbliche Nädelchen) schmilzt bei 110°, das Bromhydrat (gelbliche Nädelchen) bei 110°; das Platindoppelsalz, $(C_{21}H_{21}O_4N)_2H_2PtCl_6$, bildet hellgelbe, kristallinische Flocken und schmilzt gegen 180° unter Zersetzung; das Pikrat (undeutlich kristallinische Flocken) schmilzt bei 115°. ***Min.***

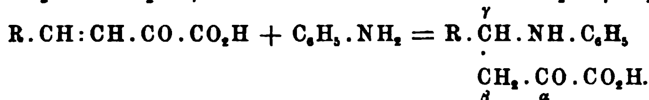
Wilhelm Koenigs und Emil Lossow. Über ana-Nitro- und ana-Amidocinchoninsäure [1]). — Durch Erwärmen von Cinchoninsäure (γ-Chinolincarbonsäure) mit einem Gemisch von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure auf 60 bis 70° entsteht eine *Nitrocinchoninsäure*, $C_{10}H_6O_4N_2$, welche ein gelblich weißes, kristallinisches Pulver bildet, bei 275 bis 278° unter völliger Zersetzung schmilzt, in Wasser, in verdünnten Säuren und in organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist und in konzentrierter Salzsäure, sowie in Eisessig in der Hitze leicht löslich ist. Das Baryumsalz kristallisiert in gelben Nadeln; das Silbersalz, $C_{10}H_5O_4N_2Ag$, ist ein gelblicher Niederschlag. Wird die Säure mit Silberpulver vorsichtig erhitzt, so entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure das *ana-Nitrochinolin*, $C_9H_6O_2N_2$, vom Schmelzp. 71°. Durch Reduktion der Nitrocinchoninsäure mittels Schwefelammonium entsteht die zugehörige *ana-Amidocinchoninsäure*, $C_{10}H_8O_2N_2$, welche aus nicht zu viel heißem Wasser in rubinroten, glänzenden Nadeln kristallisiert, ein gelbes Silbersalz, $C_{10}H_7O_2N_2Ag$, liefert und sehr leicht in das innere *Anhydrid*, $C_{10}H_6ON_2$, übergeht. Dieses Anhydrid löst sich in Essigester, Äther, Alkohol und in heißem Wasser, aus welchem es in gelben, feinen Nädelchen kristallisiert. Es schmilzt bei 254 bis 255°, löst sich mit roter Farbe in fixen Alkalien, sowie in Barytwasser von gewöhnlicher Temperatur und fällt aus diesen Lösungen durch Kohlensäure wieder aus. Kocht man aber mit überschüssigem Alkali, so erhält man ein Salz der Amidosäure. ***Min.***

Karl Garzarolli-Thurnlackh. Zur Bildung der α-Alkylchinolin-γ-carbonsäuren [2]). — Durch Einwirkung von Anilin auf

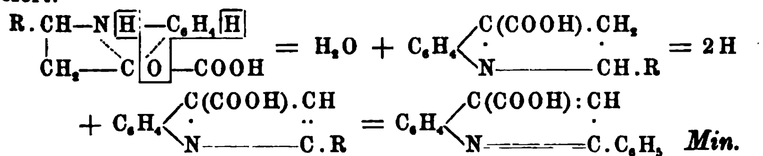
[1]) Ber. 32, 717—720. — [2]) Daselbst, S. 2274—2277.

ein Gemisch von Benzaldehyd und Brenztraubensäure in alkoholischer Lösung oder bei 100° entsteht, wie Doebner[1]) gezeigt hat, hauptsächlich α-Phenylchinolin-γ-carbonsäure neben der Verbindung $C_{22}H_{18}ON_2$, die auch vom Verfasser bei der Einwirkung von Benzylidenanilin auf Brenztraubensäure oder ihren Äthylester erhalten wurde. Um einen Einblick in den Mechanismus der Doebnerschen Reaktion zu gewinnen, hat Verfasser äquimolekulare Mengen von Brenztraubensäure und Benzylidenanilin in absolut alkoholischer Lösung mehrere Stunden am Rückflußkühler zum gelinden Kochen erhitzt und wieder die α-Phenylchinolin-γ-carbonsäure (Schmelzp. 208°) von Doebner neben der bei 225° schmelzenden Verbindung $C_{22}H_{18}ON_2$ erhalten. Auf Grund dieser Tatsache nimmt Verfasser an, daß bei der Synthese der α-Alkylchinolin-γ-carbonsäuren nach Doebner zunächt eine Kondensation zwischen Aldehyd und Brenztraubensäure unter dem Einflusse des Anilins stattfindet und der entstandene Körper dann Anilin addiert im Sinne der Gleichungen:


$$CH_3.CO.CO_2H + R.CHO = R.CH{:}CH.CO.CO_2H + H_2O,$$


$$R.CH{:}CH.CO.CO_2H + C_6H_5.NH_2 = R.\overset{\gamma}{C}H.NH.C_6H_5 \;\; \dot{}\;\; \underset{\beta}{C}H_2.\underset{\alpha}{C}O.CO_2H.$$

Die entstandene α-Keto-γ-anilidoalkylbuttersäure spaltet nun im Sinne des folgenden Schemas Wasser ab und geht in eine α-Alkyldihydrochinolin-γ-carbonsäure über, die unter Abgabe von 2 Atomen Wasserstoff und Bindungswechsel die α-Alkylchinolin-γ-carbonsäure liefert:



Min.

R. Pschorr und O. Wolfes. Umlagerungen von o-Amino- und o-Nitrozimtsäurenitrilen[2]). — *(α)-p-Methoxyphenyl-o-nitrozimtsäurenitril*, $C_6H_4(NO_2)\text{–}CH{=}C(C_6H_4\text{–}OCH_3)\text{–}CN$, wurde nach der V. Meyerschen Kondensationsmethode[3]) durch Behandeln von p-Methoxybenzylcyanid (14,5 g) und o-Nitrobenzaldehyd (15 g) in absolut alkoholischer Lösung (200 ccm) mit einer 10 proz. Natriumäthylatlösung (60 ccm) bei einer 70° nicht übersteigenden Temperatur und Umkristallisieren aus Toluol in feinen, verfilzten,

[1]) Ann. Chem. 242, 290; JB. f. 1887, S. 2096 ff. — [2]) Ber. 32, 3399—3405. — [3]) Ann. Chem. 250, 124; JB. f. 1889, S. 652 f.

gelben, bei 162° (corr.) schmelzenden, bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimierenden, in Ligroin und Wasser nur spurenweise, in Chloroform und Äther ziemlich schwer und in kaltem Alkohol sehr schwer löslichen Nadeln erhalten. Es löst sich in etwa 260 Tln. siedendem Alkohol und in etwa 120 Tln. siedendem Toluol. Durch Reduktion aus dem Nitril die entsprechende Aminoverbindung zu erhalten, gelingt nicht, gleichzeitig mit der Reduktion tritt vielmehr eine Umlagerung in Aminochinolin ein. Man erhält demnach bei der Reduktion des mit Alkohol (150 ccm) übergossenen Nitrils (2,8 g) mit Zinn (6 g) und rauchender Salzsäure (50 ccm) *(α)-Amino-(β)-p-methoxyphenylchinolin*, $C_9H_5N(NH_2)(C_6H_4)-OCH_3$, welches aus Alkohol in farblosen, bei 151 bis 152° (corr.) schmelzenden Nadeln kristallisiert und in der Hitze einen für die Aminochinoline charakteristischen, stechenden Geruch besitzt. Es löst sich in etwa 35 Tln. siedendem Alkohol, etwas leichter in Nitrobenzol und Toluol, schwerer in Chloroform, Aceton und Äther, sehr wenig in Ligroin und Wasser. Das bei 207° (corr.) schmelzende *Nitrat*, das bei 226° schmelzende *Hydrochlorid* und besonders das bei 228° schmelzende *Sulfat* sind in Wasser schwer löslich und kristallisieren in dünnen Nadeln. Das *Chloroplatinat* bildet verzweigte, gelbe, in Wasser schwer lösliche, bei 240° (corr.) sich zersetzende Nadeln; das *Pikrat* erscheint in feinen, gelben, bei 256° (corr.) sich zersetzenden Nadeln. Löst man das Aminochinolin in kalter Essigsäure, versetzt mit überschüssigem Natriumnitrit und erhitzt zum Sieden, so erhält man das *(β)-p-Methoxyphenyl-(α)-carbostyril*, $C_9H_5N(OH)(C_6H_4-OCH_3)$, welches aus Alkohol in feinen, farblosen, bei 259° (corr.) schmelzenden Nadeln kristallisiert und auch aus (α)-p-Methoxyphenyl-o-aminozimtsäure durch Wasserentziehung (Kochen mit 50proz. Schwefelsäure) gewonnen wird. Es löst sich nur schwer in rauchender Salzsäure oder in verdünnter Natronlauge und wird aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Seine Löslichkeit in heißem Alkohol beträgt etwa 1 zu 110. In Nitrobenzol, Eisessig, Toluol und Aceton ist es leichter, in Äther schwerer löslich. Das schon von Frost[1]) dargestellte (α)-Phenyl-o-nitrozimtsäurenitril gibt bei der Reduktion das schon von Pschorr[2]) beschriebene, bei 155° schmelzende *(α)-Amino-(β)-phenylchinolin*, $C_9H_5N(NH_2)(C_6H_5)$, dessen *Pikrat* bei 234° (corr.) schmilzt. Das ebenfalls schon von Pschorr (l. c.) beschriebene

---

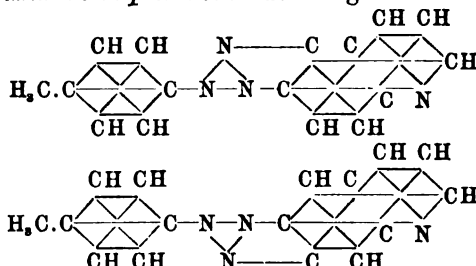
[1]) Ann. Chem. 250, 160; JB. f. 1889, S. 658 ff. — [2]) Ber. **31**, 1293; JB. f. 1898, S. 2432 ff.

(α)-p-Nitrophenyl-o-acetaminozimtsäurenitril, $C_6H_4(NH-C_2H_3O)CH=C(C_6H_4-NO_2)-CN$, wird beim Erhitzen mit Alkohol und rauchender Salzsäure auf 100° unter Abspaltung der Acetylgruppe als Essigäther in das bei 258° (corr.) schmelzende *(α)-Amino-(β)-p-nitrophenylchinolin*, $C_9H_5N(NH_2)(C_6H_4-NO_2)$, umgelagert, dessen *Pikrat* bei 279° (corr.) schmilzt. Das (α)-Phenyl-o-nitrozimtsäurenitril (10 g) wird beim vorsichtigen Erwärmen in alkoholischer Lösung (50 ccm) mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd (5 g) in Wasser (10 g) in *Benzoylanthranilsäure*, $C_6H_4(COOH)(NH-COC_6H_5)$, umgelagert, die aus Alkohol in feinen, farblosen, bei 181° (corr.) schmelzenden Nadeln kristallisiert, bei der Destillation über Zinkstaub unter anderem Anilin liefert und beim Erhitzen mit der dreifachen Menge 25 proz. Schwefelsäure auf 160° in Kohlensäure, Anilin und Benzoësäure zerfällt. Erhitzt man sie über ihren Schmelzpunkt, so entweicht Kohlensäure und es sublimiert Benzoësäure. Beim Erhitzen mit Kalihydrat und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung gibt die Benzoylanthranilsäure einen aus Alkohol in farblosen, bei 101,5° schmelzenden Nadeln kristallisierenden *Monomethyläther*, $C_{15}H_{13}NO_3$. Ganz analog der eben beschriebenen Reaktion erhält man aus dem (α)-p-Methoxyphenyl-o-nitrozimtsäurenitril beim Behandeln mit alkoholischem Kali die *Anisylanthranilsäure*, $C_6H_4(COOH)(NH-CO-C_6H_4-OCH_3)$, welche aus Alkohol in Spießen kristallisiert, bei 232° (corr.) schmilzt und sich etwa in der zehnfachen Menge siedendem Alkohol, ähnlich in Eisessig und Aceton, etwas schwerer in Nitrobenzol, Toluol und Äther löst. In Chloroform ist sie schwer löslich, in Wasser und besonders in Ligroin fast unlöslich. Das *Silber-* und *Kupfersalz* bilden farblose, bezw. grüne, rechteckige Blättchen, das *Bleisalz* kurze Prismen und das *Baryumsalz* feine Nadeln. *Wt.*

C. Willgerodt und Heinrich Daumer. Über p-Tolylpseudoazimidochinolin[1]). — Zur Darstellung des *p-Tolylpseudoazimidonitrobenzols* werden 10 g (1 Mol.) salzsaures p-Tolylhydrazin in 100 g Alkohol gelöst, mit 5,3 g festem Natriumbicarbonat versetzt und bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung am Rückflußkühler gekocht. Zu dem in Freiheit gesetzten Hydrazin werden dann 13,86 g (1 Mol.) α-Dinitrochlorbenzol, 100 g Alkohol und 5,3 g festes Natriumbicarbonat hinzugefügt und das Ganze 20 bis 25 Minuten lang stark gekocht. Beim Erkalten scheidet sich der Azimidonitrokörper in goldglänzenden Blättchen ab. Aus Alkohol kristallisiert der Körper in gelben Nadeln vom Schmelzp. 165 bis

[1]) J. pr. Chem. [2] 60, 72—79.

166°. Durch Reduktion dieser Nitroverbindung mit Zinnchlorür, konzentrierter Salzsäure und Alkohol in der Wärme erhält man das *p-Tolylpseudoazimidoamidobenzol*, welches aus Alkohol in schwach grün gefärbten Nadeln vom Schmelzp. 212 bis 213° kristallisiert. Bei der Umwandlung des p-Tolylpseudoazimidoamidobenzols nach dem Verfahren von Skraup können sich theoretisch zwei isomere Chinoline, nämlich das *p-Tolylpseudoazimido-p-a-chinolin* und das *p-Tolylpseudoazimido-m-p-chinolin* der folgenden Formeln bilden:



Es wurde aber nur ein Chinolinderivat gewonnen. Die Konstitution desselben vermochten die Verfasser nicht festzustellen. Das *p-Tolylpseudoazimidochinolin*, $C_6H_4(CH_3).N_3:C_9H_5N$, kristallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 184°, ist unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer löslich in heißem Wasser und heißem Eisessig. *Salze*: $C_{16}H_{12}N_4.HCl$, feine, verfilzte, gelblich weiße, glänzende Nädelchen, schmilzt bei 224° unter Zersetzung, wird von heißem Wasser zersetzt; $C_{16}H_{12}N_4.HNO_3$, schwach braun gefärbte, kurze Nadeln, Schmelzp. 192°, leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Wasser; $C_{16}H_{12}N_4.H_2SO_4$, braune Nadeln, löslich in Alkohol, Schmelzp. 248° unter Zersetzung; $C_{16}H_{12}N_4.H_2Cr_2O_7$, orangegelbe Nadeln, löslich in Alkohol und heißem Wasser, wird am Licht schwarz; $C_{16}H_{12}N_4.C_2H_4O_2$, grauweiße, glänzende, spitzige Blättchen, Schmelzpunkt etwa 180°, löslich in Alkohol, schwer in Eisessig, sehr schwer in heißem Wasser; $(C_{16}H_{12}N_4)_2.H_2PtCl_6$, weißliches Pulver, schwer löslich in Alkohol und Wasser; $C_{16}H_{12}N_4.HCl.HgCl_2$, kristallisiert aus heißem Wasser in weißen Nädelchen. Das *Jodmethylat des p-Tolylpseudoazimidochinolins*, $C_{16}H_{12}N_4.CH_3J$, entsteht schon bei Wasserbadtemperatur, ist in Alkohol und heißem Wasser leicht löslich, kristallisiert aus heißem Wasser in goldgelben Nadeln und schmilzt gegen 268°. Das *Jodäthylat*, $C_{16}H_{12}N_4.C_2H_5J$, bildet goldglänzende, in Wasser und Alkohol lösliche Blättchen. Das *Bromäthylat*, $C_{16}H_{12}N_4.C_2H_5Br$, kristallisiert aus heißem Alkohol in kurzen, grauen Blättchen vom Schmelz-

punkt etwa 203°. Das *Chlormethylat*, $C_{16}H_{12}N_4 . CH_3Cl$, bildet eine weiße, kristallinische Masse, ist in Alkohol und in Wasser leicht löslich und schmilzt gegen 225°. Das *Chloräthylat*, $C_{16}H_{12}N_4 . C_2H_5Cl$, ist in Alkohol und Wasser ungemein löslich und konnte nicht in reinem Zustande erhalten werden. Das *Methylbichromat*, $[C_{16}H_{12}N_4 . (CH_3)]_2 . Cr_2O_7$, aus dem Jodmethylat und Kaliumbichromat in wässeriger Lösung, kristallisiert aus Wasser in feinen, orangegelben Nädelchen und zersetzt sich bei sehr hoher Temperatur. *Min.*

P. Cazeneuve und Moreau. Über aromatische Urethane des Tetrahydrochinolins [1]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre berichtet [2]). *Min.*

William Jackson Pope und Stanley John Peachey. Die Anwendung von stark optisch aktiven Säuren zur Spaltung äußerlich kompensierter basischer Verbindungen. Die Spaltung von Tetrahydrochinaldin [3]). — Die Verfasser spalteten mit Hilfe der Reychlerschen Dextrocamphersulfosäure das kompensierte *Tetrahydrochinaldin* in seine optisch aktiven Komponenten. Das aus einem Gemisch der heißen konzentrierten Lösungen von äußerlich kompensiertem Tetrahydrochinaldinchlorhydrat und Dextro-α-bromcamphersulfosäure beim Erkalten auskristallisierende *d-α-bromcamphersulfonsaure l-Tetrahydrochinaldin*, $C_{10}H_{13}N . C_{10}H_{14}BrO(SO_3H)$, kristallisiert aus absolutem Alkohol in farblosen, bei 223 bis 225° schmelzenden, in Alkohol und Wasser in der Kälte schwer, in der Wärme mäßig, in Eisessig leichter, in Aceton und Essigäther fast nicht löslichen Nadeln und besitzt ein spezifisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +41,5°$ bei 21°. Das aus diesem durch Destillation mit Sodalösung in geringem Überschuß gewonnene *l-Tetrahydrochinaldin*, $C_{10}H_{13}N$, stellt ein unter 59 mm Druck bei 158° siedendes, in Wasser wenig lösliches, mit den gewöhnlichen organischen Solvenzien sich mischendes, farbloses Öl dar und besitzt ein spezifisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = -59,24°$ bei 20°. Das *salzsaure Salz*, $C_{10}H_{13}N . HCl . H_2O$, kristallisiert aus absolutem Alkohol in großen, durchsichtigen, glänzenden, bei 196,5 bis 197,5° schmelzenden, in Wasser leicht, in absolutem Alkohol weniger, in Aceton schwer löslichen, orthorhombischen Tafeln und besitzt ein spezifisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = -60,4°$ (in wässeriger Lösung) und — 69,9° (in alkoholischer Lösung). Das wasserfreie Salz hat ein spezifisches Drehungsvermögen von

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 11—14. — [2]) Compt. rend. 127, 868; JB. f. 1898, S. 2428. — [3]) Chem. Soc. J. 75, 1066—1093; Chem. News 79, 237—238.

$[\alpha_D] = -66,4^0$ (in wässeriger Lösung) und $-77,4^0$ (in alkoholischer Lösung). Das *Pikrat*, $C_{10}H_{13}N . C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet dunkelgelbe, bei 148 bis 150° schmelzende, in Wasser schwer, in Alkohol, Aceton, Benzol und Essigäther ziemlich schwer lösliche Tafeln oder Nadeln und zeigt ein spezifisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = -33,0^0$ bei 20°. Das durch Behandeln einer Lösung von l-Tetrahydrochinaldin in warmer Natronlauge mit Benzoylchlorid dargestellte *Benzoyl-l-tetrahydrochinaldin*, $C_{10}H_{12}N(COC_6H_5)$, erscheint, aus absolutem Alkohol kristallisiert, in farblosen, bei 117,5 bis 118° schmelzenden, in Benzol sehr leicht, in kaltem Alkohol mäßig, in kaltem Aceton und Essigäther wenig, in Petroläther und siedendem Wasser fast nicht löslichen, monosymmetrischen, hemimorphen Kristallen und besitzt ein spezifisches Gewicht von $d\frac{14,5^0}{4^0} = 1,2116$. Durch den Eintritt der sauren Gruppe wird das linksdrehende Tetrahydrochinaldin in eine stark rechtsdrehende Verbindung umgewandelt, denn das Benzoyl-l-tetrahydrochinaldin besitzt ein spezifisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +251,3^0$ bei 23° (in Benzollösung), $+303,7^0$ bei 25° (in Chloroformlösung), $+316,6^0$ bei 25° (in Acetonlösung), $+324,6^0$ bei 25° (in alkoholischer Lösung), $+326,6^0$ bei 26° (in Essigätherlösung) und $+363,0^0$ bei 25° (in essigsaurer Lösung). Bei seiner Hydrolyse vermittelst konzentrierter Salzsäure erfolgt keine Racemisierung. Das *d-Tetrahydrochinaldin* wird am besten aus seiner Benzoylverbindung erhalten. Das *Benzoyl-d-tetrahydrochinaldin* hat ein spezifisches Gewicht von $d\frac{14,5^0}{4^0} = 1,2114$, seine Kristalle sind denen des l-Tetrahydrochinaldins enantiomorph. Es ist stark linksdrehend, und zwar besitzt es ein spezifisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = -249,5^0$ (in Benzollösung), $-308,8^0$ (in Chloroformlösung), $-319,2^0$ (in Acetonlösung), $-327,5^0$ (in alkoholischer Lösung), $-331,5^0$ (in Essigätherlösung) und $-368,6^0$ (in essigsaurer Lösung) bei 17°. Das durch mehrtägiges Kochen des Benzoyl-d-tetrahydrochinaldins mit konzentrierter Salzsäure gewonnene *d-Tetrahydrochinaldin* hat ein spezifisches Gewicht von $d\frac{20^0}{4^0} = 1,01926$ und ein spezifisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +59,21^0$ bei 20°. Das *salzsaure Salz*, $C_{10}H_{13}N.HCl.H_2O$, kristallisiert in großen, orthorhombischen, 1 Mol. Kristallwasser enthaltenden, bei 196,5 bis 197,5° schmelzenden Tafeln und hat ein spezifisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +66,1^0$ bei 21,4°. Während das *d-camphersulfonsaure d-Tetrahydrochinaldin*, $C_{10}H_{13}N . C_{10}H_{15}O(SO_3H)$, in langen, farblosen, flachen, bei 128 bis 129° schmelzenden Prismen kristallisiert und ein spezifisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +45,7^0$ bei

19,1° besitzt, kristallisiert das *d-camphersulfonsaure l-Tetrahydrochinaldin*, $C_{10}H_{13}N . C_{10}H_{15}O(SO_3H)$, in farblosen, flachen, bei 137 bis 138° schmelzenden Nadeln und besitzt ein spezifisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = -18,3^0$ bei 19,1°. Das schon von Reychler[1]) beschriebene *d-camphersulfonsaure Ammonium*, $C_{10}H_{15}O(SO_3NH_4)$, kristallisiert in langen, farblosen Nadeln und hat ein spezifisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +21,0^0$ bei 16°. Das nach den Angaben von Walter[2]) durch Reduktion von Chinaldin mit Zinn und Salzsäure gewonnene *racemische Tetrahydrochinaldin*, $C_{10}H_{13}N$, stellt ein fast farbloses, unter 207,5 mm Druck bei 196° siedendes Öl dar. Das *salzsaure Salz*, $C_{10}H_{13}N . HCl$, kristallisiert in großen, farblosen, durchsichtigen, monosymmetrischen Tafeln. Das *Pikrat*, $C_{10}H_{13}N . C_6H_2(NO_2)_3OH$, stellt anscheinend anorthische, bei 153 bis 154° schmelzende Kristalle dar. Das schon von Walter (l. c.) dargestellte *racemische Benzoyltetrahydrochinaldin*, $C_{10}H_{12}N(COC_6H_5)$, kristallisiert aus Essigäther in prachtvollen, glänzenden, monosymmetrischen Prismen und hat ein spezifisches Gewicht von $d\frac{14,6^0}{4^0} = 1,2375$. Schließlich wies Verfasser noch darauf hin, daß die optisch aktiven Basen und das racemische Tetrahydrochinaldin und ebenso die optisch aktiven Modifikationen und das racemische Benzoyltetrahydrochinaldin die gleichen Schmelzpunkte (196,5 bis 197,5° bezw. 117,5 bis 118,5°) besitzen, daß aber der Schmelzpunkt der racemischen Verbindungen nicht so scharf ist, wie der der optisch aktiven. Ein Gemisch gleicher Gewichtsteile von racemischem und von linksdrehendem Tetrahydrochinaldin schmilzt bei 180 bis 184° und ein solches von racemischem und optisch aktivem Benzoyltetrahydrochinaldin bei 108 bis 110°. Obgleich die aktiven und inaktiven Isomeren bei gleicher Temperatur schmelzen, schmilzt die äußerlich kompensierte Verbindung wie eine racemische Verbindung. *Wt.*

William Jackson Pope und Edmund Milton Rich. Die Anwendung von stark optisch aktiven Säuren zur Spaltung äußerlich kompensierter basischer Verbindungen. Die Spaltung von Tetrahydro-p-toluchinaldin[3]). — Das von Doebner und v. Miller[4]) beschriebene, äußerlich kompensierte *Tetrahydro-p-toluchinaldin* ist nicht, wie diese angeben, bei gewöhnlicher Temperatur ein Öl, sondern kristallinisch und schmilzt bei 31 bis 32°. Versetzt man eine Lösung dieses racemischen Tetrahydro-p-toluchinaldins (1 Mol.)

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 120; JB. f. 1898, S. 2063. — [2]) Ber. 25, 1621; JB. f. 1892, S. 1231 f. — [3]) Chem. Soc. J. 75, 1093—1105; Chem. News 80, 20—21. — [4]) Ber. 16, 2464; JB. f. 1883, S. 1323 ff.

in Gestalt seines Chlorhydrates mit einer Lösung von d-α-bromcamphersulfonsaurem Ammonium (1/2 Mol.), so kristallisiert aus derselben *d-α-bromcamphersulfonsaures l-Tetrahydro-p-toluchinaldin*, $C_{11}H_{15}N.C_{10}H_{14}BrO(SO_3H)$, aus, welches sich aus seiner Lösung in verdünntem Alkohol in farblosen, bei 195 bis 196° schmelzenden, in Wasser und Alkohol mäßig, in Aceton und Essigäther schwer löslichen Nadeln abscheidet, welche dem monosymmetrischen Kristallsysteme angehören. Das aus diesem durch Kochen mit Sodalösung in mäßigem Überschuß abgeschiedene *l-Tetrahydro-p-toluchinaldin*, $C_{11}H_{15}N$, kristallisiert in prächtigen, glänzenden, monosymmetrischen, hemimorphen, bei 52 bis 53° schmelzenden, in den gewöhnlichen organischen Solvenzien sehr leicht löslichen Prismen und besitzt ein spezifisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = -80{,}9°$ bei 21° (in Benzollösung), $-59{,}1°$ bei 18° (in Acetonlösung), $-67{,}6°$ bei 18° (in alkoholischer Lösung) und $-78{,}8°$ bei 18° (in Chloroformlösung). Das *salzsaure Salz*, $C_{11}H_{15}N.HCl.H_2O$, scheidet sich aus der salzsauren Lösung in kleinen, farblosen, 1 Mol. Kristallwasser enthaltenden und im wasserfreien Zustande bei 194 bis 196° schmelzenden Kristallen des orthorhombischen Systems aus, welche sphenoidalen Hemiëdrismus zeigen. Das spezifische Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = -64{,}7°$ bei 19°. Durch Behandeln mit Benzoylchlorid und Soda in der Wärme wird es in das *Benzoyl-l-tetrahydro-p-toluchinaldin*, $C_{11}H_{14}N(COC_6H_5)$, übergeführt, welches aus Aceton in langen, farblosen, bei 100 bis 101° schmelzenden, in Alkohol, Aceton und Essigäther in der Wärme leicht löslichen Nadeln kristallisiert und ein spezifisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +229°$ bei 18° zeigt. Der Eintritt der Benzoylgruppe in die linksdrehende Base macht dieselbe stark rechtsdrehend. Das aus den Mutterlaugen des d-α-bromcamphersulfonsauren l-Tetrahydro-p-toluchinaldins gewonnene *d-α-bromcamphersulfonsaure d-Tetrahydro-p-toluchinaldin* bildet, aus Aceton kristallisiert, farblose, bei 194 bis 196° schmelzende, in Essigäther und Aceton schwer, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Das aus demselben erhaltene *d-Tetrahydro-p-toluchinaldin*, $C_{11}H_{15}N$, kristallisiert aus Petroläther in monosymmetrischen, hemimorphen, bei 52 bis 53° schmelzenden Prismen und besitzt ein spezifisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +80{,}7°$ bei 19°. Das *salzsaure* Salz desselben, $C_{11}H_{15}N.HCl.H_2O$, fällt aus seiner Lösung in etwas Wasser enthaltendem Aceton als farbloses, bei 194 bis 196° kristallisierendes Pulver aus und kristallisiert aus salzsaurer Lösung in großen, sphenoidalen, hemiëdralen, orthorhombischen Kristallen. Das spezifische Drehungsvermögen beträgt $[\alpha]_D = +70{,}3°$ bei 18°.

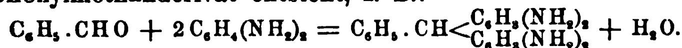
Das schon von Doebner und v. Miller (l. c.) beschriebene inaktive *Tetrahydro-p-toluchinaldin*, $C_{11}H_{15}N$, stellt nach dem Umkristallisieren aus Petroläther eine weiße, körnige, bei 31 bis 32° schmelzende, kristallinische Masse dar. Das *salzsaure Salz*, $C_{11}H_{15}N.HCl$, bildet ein weißes, kristallinisches, bei 180 bis 183° schmelzendes, in Wasser sehr leicht, in Alkohol weniger, in Aceton schwer lösliches Pulver und wird beim freiwilligen Verdunsten seiner salzsauren Lösung in großen, farblosen, durchsichtigen, monosymmetrischen Prismen erhalten. Das aus dem salzsauren Salze durch Behandeln mit Benzoylchlorid und Soda gewonnene *racemische Benzoyltetrahydro-p-toluchinaldin*, $C_{11}H_{14}N(COC_6H_5)$, kristallisiert aus Aceton in langen, farblosen, durchsichtigen, bei 103 bis 105° schmelzenden, in Alkohol, Aceton und Essigäther in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslichen, monosymmetrischen Prismen. *Wt.*

Baseler chemische Fabrik in Basel. Verfahren zur Darstellung von Oxy-β-Naphtochinolinsulfosäuren. [D.R.-P. Nr. 102157][1]). — Durch Erhitzen von β-Amidonaphtolsulfosäuren, welche die Amidogruppe in dem einen, die beiden anderen Gruppen in dem anderen Benzolkern haben, mit Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol werden *Oxy-β-naphtochinolinsulfosäuren* erhalten. Dieselben geben mit Diazoverbindungen wertvolle *Azofarbstoffe*. *Sd.*

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung eines gelblich roten Farbstoffs. [D. R.-P. Nr. 102070][2]). — Ein in Wasser rot löslicher, Wolle in saurer Flotte gelblichrot färbender *Farbstoff* wird erhalten durch Einwirkung von β-Oxy-α-naphtochinolinsulfosäure auf das Hydrazin der Amidonaphtoldisulfosäure H bei 40 bis 80° in Gegenwart von Natriumacetat. Konzentrierte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit violettroter Farbe. *Sd.*

Acridingruppe.

Richard Meyer und Rud. Groß. Zur Kenntnis der Benzoflavine. (Mitgeteilt von R. Meyer)[3]). — Zur Darstellung der Benzoflavine[4]) wird bekanntlich zunächst ein aromatischer Aldehyd mit einem m-Diamin kondensiert, wodurch ein vierfach amidiertes Triphenylmethanderivat entsteht, z. B.:

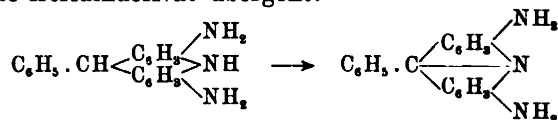


$$C_6H_5.CHO + 2\,C_6H_4(NH_2)_2 = C_6H_5.CH{<}{\begin{smallmatrix}C_6H_3(NH_2)_2\\ C_6H_3(NH_2)_2\end{smallmatrix}} + H_2O.$$

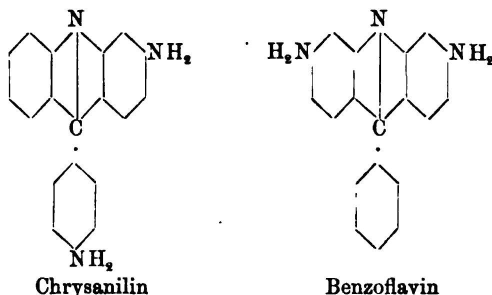
---

[1]) Patentbl. 20, 301. — [2]) Daselbst, S. 304. — [3]) Ber. 32, 2352—2371. — [4]) D. R.-P. Nr. 43714, 28. Juli 1887; Nr. 43720, 27. Oktober 1887; Nr. 45294, 20. Dezember 1887; Nr. 45298, 22. Jan. 1888.

Dieses liefert durch Abspaltung von 1 Mol. Ammoniak ein Diamidohydrophenylacridin, welches dann durch Oxydation in das entsprechende Acridinderivat übergeht:

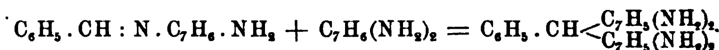


Die letztere Formel entspricht der Base des einfachsten Benzoflavins. Von den isomeren Chrysanilinen unterscheiden sich die Benzoflavine nur durch ihren symmetrischen Bau:



Chrysanilin Benzoflavin

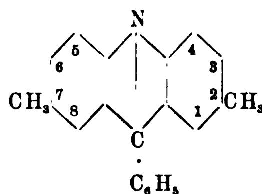
Nach der von Graebe für die Acridinderivate eingeführten Bezifferung wäre demnach das einfachste Benzoflavin ein *ms-Phenyl-3-6-diamidoacridin.* Möglich für die Amidogruppen ist aber auch die symmetrische Stellung 1,8– oder die unsymmetrische 3,8–. Ein zweiter indirekter Weg zur Darstellung der Benzoflavine besteht darin, zunächst 1 Mol. Benzaldehyd mit 1 Mol. Diamin zu einem Benzylidenderivate zu kondensieren: $C_6H_5.CHO + C_7H_6(NH_2)_2 = C_6H_5.CH:N.C_7H_6.NH_2 + H_2O$. Wird dieses dann mit einem zweiten Molekül des Diamins umgesetzt, so resultiert unter gleichzeitiger Umlagerung das tetraamidierte Triphenylmethan:



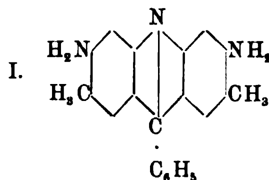
Bei ihren Versuchen haben die Verfasser die Toluylenkörper eingehender untersucht, weil sie besser kristallisieren als die ententsprechenden Derivate des m-Phenylendiamins. Als Ausgangsmaterial wurde ein als „Benzoflavin Nr. 6 B.F.O“ bezeichnetes Produkt der Firma K. Oehler in Offenbach a. M. verwendet, aus welchem eine aus Alkohol in braungelben Nadeln kristallisierende *Base* von der Formel $C_{21}H_{19}N_3$ eines Diamidodimethylphenylacridins isoliert wurde. Das Chlorhydrat dieser Base, $C_{21}H_{19}N_3.2HCl + (?)H_2O$, löst sich in Alkohol mit grüner

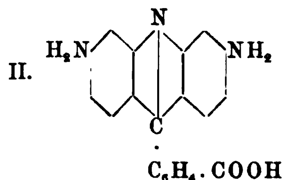
Fluorescenz und kristallisiert daraus in braunroten Nadeln. Das Jodhydrat, $C_{21}H_{19}N_3 . HJ$, kristallisiert aus Alkohol in Tafeln. Das Bromhydrat, $C_{21}H_{19}N_3 . HBr$, kristallisiert aus Alkohol in rhombischen Pyramiden, aus Eisessig in langen, braunroten Nadeln. Das Sulfat bildet lange, rote Säulen. *Synthese der Base* $C_{21}H_{19}N_3$. Zur direkten Darstellung des als Zwischenprodukt auftretenden *Tetraamidoditolylphenylmethans*, $C_{21}H_{24}N_4$, läßt man Benzaldehyd auf ein Gemisch von salzsaurem m-Toluylendiamin und freiem m-Toluylendiamin in alkoholischer Lösung bei 60° einwirken. Es scheidet sich das Chlorhydrat der Tetraamidobase in Gestalt eines dichten, aus hellgelben Tafeln bestehenden Niederschlages aus. Die freie Base kristallisiert aus Chloroform in rhombischen Tafeln vom Schmelzp. 230 bis 231°, ist in Ligroin und Benzol schwer löslich, leichter in Alkohol, Äther und Essigester, besonders leicht in Chloroform und Aceton. Das Chlorhydrat, $C_{21}H_{24}N_4 . 4 HCl + 2 H_2O$, scheidet sich aus salzsäurehaltigem Alkohol in Tafeln aus. Die Tetraamidobase kann auch indirekt über das *Monobenzyliden-m-toluylendiamin*, $C_{14}H_{14}N_2$ (hellgelbe Tafeln vom Schmelzp. 90 bis 91°), erhalten werden. Letzteres entsteht durch Schütteln einer wässerigen Suspension von freiem m-Toluylendiamin mit Benzaldehyd, ist in Wasser und Alkalien unlöslich, in organischen Lösungsmitteln leicht löslich und liefert beim Erwärmen mit salzsaurem m-Toluylendiamin in alkoholischer Lösung das Tetraamidoditolylphenylmethan. Zur Überführung in Benzoflavin wurde die Tetraamidobase zunächst mit Salzsäure vom spez. Gew. 1,07 im Rohr auf 160° erhitzt und das gebildete, in wässeriger Salzsäure suspendierte Chlorhydrat der partiell oxydierten Hydrobase mit Eisenchlorid geschüttelt. Das Oxydationsprodukt war mit der aus dem Handelsprodukte isolierten Base, $C_{21}H_{19}N_3$, identisch. Die Benzoflavinbase ist in kaltem Wasser kaum, etwas leichter in heißem Wasser löslich; sie löst sich in organischen Lösungsmitteln mit starker, gelbgrüner Fluorescenz, ist in Ligroin und in Benzol schwer löslich und kristallisiert aus Alkohol oder Äther in braungelben Nadeln, aus Aceton in warzenförmig gruppierten Nadeln, aus Chloroform in langen Säulen. Die Elimination der Amidogruppen aus dem *Tolubenzoflavin* gelingt durch Diazotieren in konzentrierter Schwefelsäure mittels gasförmiger salpetriger Säure und Zerlegen der gebildeten Diazoverbindung mit siedendem Alkohol. Das so erhaltene *Phenyldimethylacridin*, $C_{21}H_{17}N$, kristallisiert aus Ligroin in Nadeln vom Schmelzp. 166 bis 167° und ist in organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Eine mit diesem Abbauprodukt

des Benzoflavins identische Base wird erhalten, wenn man p-Ditolylamin mit Benzoësäure und Chlorzink auf 260° erhitzt. Das Dimethylphenylacridin ist in Wasser unlöslich; in Äther, Essigester, Aceton, Benzol, Xylol, Ligroin löst es sich farblos und ohne Fluorescenz; in Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol dagegen mit bläulicher Fluorescenz; in Säuren löst es sich mit starker, grüner Fluorescenz. Nach der obigen Synthese ist der Körper, unter Benutzung der Graebeschen Bezifferung, ein *ms-Phenyl-2,7-dimethylacridin*:



Die Salze werden durch viel Wasser zerlegt. Das Chlorhydrat, $C_{21}H_{17}N.HCl$, bildet hellgelbe Nadeln oder tafelförmige Kristalle, löst sich schwer in Wasser, leicht in Aceton, Äthylalkohol und Chloroform, in letzterem mit lebhaft grüner Fluorescenz. Das Bromhydrat wird in gelben, rhombischen Tafeln, das Jodhydrat in schwalbenschwanzähnlichen Zwillingen erhalten. Das Sulfat, $C_{21}H_{17}N.H_2SO_4$, ist in Wasser leicht löslich und kristallisiert aus Alkohol in Tafeln, aus Chloroform in Säulen. Das *Jodmethylat*, $C_{21}H_{17}N.CH_3J$, kristallisiert aus Alkohol in langen, roten Nadeln vom Schmelzp. 186 bis 187°. Dem *Tolubenzoflavin* kommt sehr wahrscheinlich die Formel I zu.

I. 

II. 

Um die Formel I endgültig zu beweisen, unterwarfen die Verfasser das Phenobenzoflavin und die von R. Meyer und O. Oppelt[1]) durch Einwirkung von Ammoniak auf Fluoresceïn erhaltene Base, $C_{20}H_{15}O_2N_3$, einer näheren Untersuchung. Nach der Auffassung der Badischen Anilin- und Sodafabrik[2]) wäre letztere Base eine Diamidophenylacridincarbonsäure (Formel II), d. h. nach der

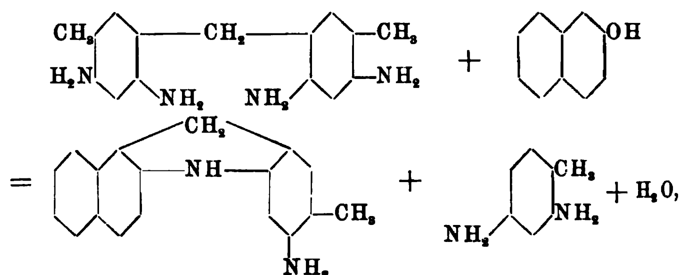
[1]) Ber. 21, 3376; 24, 1412; JB. f. 1888, S. 1501; f. 1891, S. 1995. — [2]) D. R.-P. Nr. 73334 und Nr. 75933.

Formel I der Benzoflavine die Carbonsäure des einfachsten Benzoflavins. Die Verfasser versuchten deshalb, durch Abspaltung der Carboxylgruppe die Base $C_{20}H_{15}O_2N_3$ in das typische Benzoflavin überzuführen. Durch Kondensation von Benzaldehyd mit m-Phenylendiamin, Abspaltung von Ammoniak und Oxydation wurde ein, dem Tolubenzoflavin durchaus ähnlicher Farbstoff erhalten; seine Reindarstellung bot aber große Schwierigkeiten und wurde aufgegeben. Dagegen gelang die Darstellung eines *Dibenzyliden-m-phenylendiamins*, $C_6H_4(N:CH.C_6H_5)_2$, durch Behandlung von freiem, in Wasser suspendiertem m-Phenylendiamin mit Benzaldehyd. Das Dibenzylidenderivat scheidet sich aus Äther in Form gelblicher, warzenförmig gruppierter Nadeln vom Schmelzp. 104 bis 105° aus; es ist in Wasser und in Alkalien unlöslich, in organischen Lösungsmitteln, Ligroin ausgenommen, leicht löslich und wird durch Säuren in seine Komponenten gespalten. Was die durch Einwirkung von Ammoniak auf Fluoresceïn entstehende Base $C_{20}H_{15}O_2N_3$ betrifft, so läßt sich der Körper in der bei Carbonsäuren üblichen Weise esterifizieren und liefert einen kristallisierten Äthylester, $C_{22}H_{19}O_2N_3$, vom Schmelzp. 247 bis 248°. Durch Elimination von zwei Amidogruppen konnte die Base — entsprechend den Patentangaben der Badischen Anilin- und Sodafabrik — zu Acridylbenzoësäure abgebaut werden. Es gelang aber nicht, die Base durch Abspaltung der Carboxylgruppe in das Phenobenzoflavin überzuführen. *Min.*

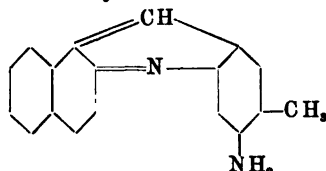
Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von unsymmetrischen Diamidophenylacridinen. [D. R.-P. Nr. 102072][1]. — Die Kondensation des p-Amidobenzaldehyds oder seiner Alkylsubstitutionsprodukte mit den Alphylderivaten des m-Toluylendiamins [Nr. 94951][2] wird in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Eisenchlorid vorgenommen. Der Reaktionsverlauf ist hierbei ein sehr glatter und die Ausbeute an reinem *Farbstoffe* sehr gut. *Sd.*

Fritz Ullmann in Genf. Verfahren zur Darstellung eines gelben, vom Naphtoacridin sich ableitenden Farbstoffs. [D. R.-P. Nr. 104667][3]. — Beim Eintragen des aus Formaldehyd (1 Mol.) und m-Toluylendiamin (2 Mol.) erhältlichen Tetramidoditolylmethans in erhitztes β-Naphtol bildet sich unter gleichzeitiger Abspaltung von Wasser und m-Toluylendiamin das *Leuko-amidotolunaphtoacridin*:

[1] Patentbl. 20, 304. — [2] Vergl. JB. f. 1897, S. 2567. — [3] Patentbl. 20, 717.

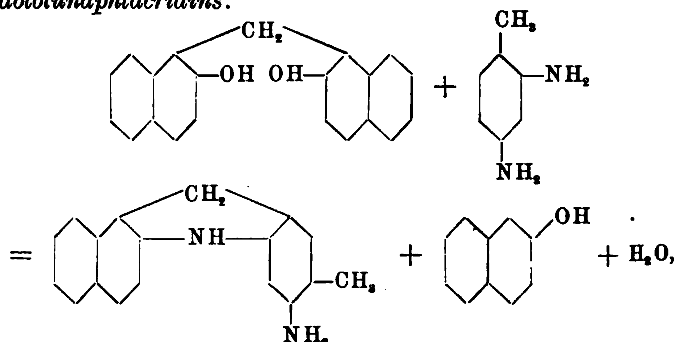


welches durch schwache Oxydationsmittel in den *Farbstoff*:



übergeht. *Amidotolunaphtoacridin* färbt tannierte Baumwolle in rotgelben, phosphinähnlichen, sehr klaren Tönen an; durch 4 proz. rauchende Schwefelsäure entsteht eine Wolle gelb färbende *Sulfosäure.* *Sd.*

Fritz Ullmann in Genf. Verfahren zur Darstellung eines gelben, vom Naphtoacridin sich ableitenden Farbstoffes. [D. R.-P. Nr. 104748] [1]). — Durch Einwirkung von m-Toluylendiamin auf das aus β-Naphtol (2 Mol.) und Formaldehyd (1 Mol.) erhältliche β-Dioxydinaphtylmethan bei 150 bis 200° erhält man unter Abspaltung von β-Naphtol und Wasser die *Leukoverbindung des Amidotolunaphtacridins*:

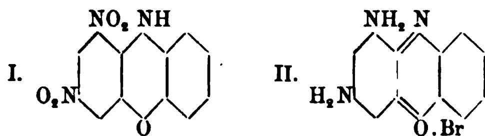


welches in den *Farbstoff* des Patentes Nr. 104667 [2]) übergeführt werden kann. *Sd.*

[1]) Patentbl. 20, 776. — [2]) Vergl. das vorangehende Referat.

Oxazine und Thiazine.

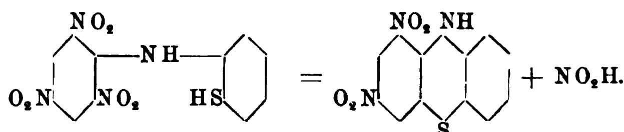
F. Kehrmann. Über die Konstitution der Oxazinfarbstoffe und den vierwertigen Sauerstoff [1]). — In der vorliegenden Abhandlung beschreibt Verfasser einige neue Farbstoffe, die er gemeinsam mit P. Thomas, L. Schild und Kramer dargestellt hat. Zur Erklärung der Konstitution der neuen Körper nimmt Verfasser an, daß in den Oxazin- und Thiazinderivaten der Schwefel resp. der Sauerstoff *vierwertig* funktionieren und gleichzeitig ausgeprägt *basische* Eigenschaften annehmen kann [2]). I. *Über Diaminophenoxazoniumsalze.* Das Dinitrophenoxazin (Formel I) geht durch Reduktion in das entsprechende Diaminophenoxazin über, welches bei der Oxydation Salze des Diaminophenazoxoniums liefert. Das *Diaminophenoxazin* liefert ein Zinndoppelsalz, $(C_{12}H_{12}ON_3Cl)_2 . SnCl_4 + 6 H_2O$, welches graugelbe Nadeln bildet und in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Das Bromid des Oxydationsproduktes, $C_{12}H_{10}ON_3Br$, scheidet sich aus heißem Wasser in Form von pechschwarzen, glänzenden, blätterigen Kristallen ab und gibt mit Platinchlorid, Jodkalium, Kaliumbichromat in Wasser schwer lösliche, dunkelbraune, kristallinische Niederschläge. Das Bichromat, $(C_{12}H_{10}ON_3)_2Cr_2O_7$, wurde analysiert. Das Bromid, das Acetat, das Carbonat und das diacetylierte Bromid sind in Wasser ohne Hydrolyse löslich. Das Oxydationsprodukt besitzt also die Gruppeneigenschaften der Thionin- und Azoniumfarbstoffe und enthält einen stark basischen Komplex. Dem *Diaminophenazoxoniumbromid* kommt die Formel II zu.



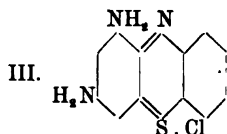
II. *Über Dinitrophenthiazin und ein Isomeres des Lauthschen Violetts.* Durch Einwirkung von o-Aminothiophenol auf Pikrylchlorid entsteht ein ziemlich beständiges *Pikrylaminothiophenol* (orangerotes Kristallpulver), welches sich durch Erwärmen mit Alkohol und etwa der doppelten theoretischen Menge Natronlauge entsprechend folgender Gleichung in *Dinitrophenthiazin* umwandelt:

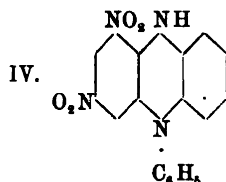
---

[1]) Ber. 32, 2601—2611. — [2]) Vergl. auch Collie und Tickle, Chem. Soc. J. 75, 710; diesen JB., S. 2285.



Letzteres geht durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in *Diaminophenthiazin* und dieses durch Oxydation mit Eisenchlorid in das *Diaminophenazthioniumchlorid* (Formel III) über, welches ein Isomeres des Thionins oder Lauthschen Violetts darstellt. Dieser lauchgrüne Farbstoff ist dem oben beschriebenen Oxoniumkörper sehr ähnlich. Das Dinitrophenthiazin, $C_{12}H_7O_4N_3S$, kristallisiert aus siedendem Alkohol in langen, dunkel rotbraunen, metallisch grünglänzenden Nadeln; es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und in Eisessig löslich. Natronlauge färbt die alkoholische Lösung blauviolett, indem ein sehr unbeständiges Salz entsteht. Das Diaminophenazthioniumchlorid, $C_{12}H_{10}N_3SCl + H_2O$, bildet dunkel rotbraune, metallisch grünglänzende, lange Nadeln. Das Platindoppelsalz, $(C_{12}H_{10}N_3SCl)_2PtCl_4$, fällt als schwarzgrünes, in Wasser fast unlösliches Pulver aus. Das Bichromat, $(C_{12}H_{10}N_3S)_2Cr_2O_7$, ist ebenfalls in Wasser fast unlöslich. Das wasserhaltige Chlorid bildet bei durchfallendem Licht dunkel rotbraune, bei auffallendem dunkelgrün aussehende Kristalle und löst sich leicht in Wasser und Alkohol mit grüner Farbe. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist purpurrot und wird beim Verdünnen mit Wasser zunächst grünblau und dann olivengrün. *Diacetaminophenthiazin*, $C_{16}H_{15}O_2N_3S$, bildet sich durch Kochen des Zinndoppelsalzes des Diaminophenthiazins mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid; es kristallisiert aus Alkohol in grünlichgelben Nadeln und färbt sich in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid rein grün. III. *Über Phenosafranin.* Dieser Körper entsteht durch Reduktion und darauf folgende Oxydation des von Kehrmann und Messinger aus Pikrylchlorid und Phenyl-o-phenylendiamin erhaltenen Dinitrophenyldihydrophenazins (Formel IV).

III. 

IV. 

Das *Chlorid* des Farbstoffs, $C_{18}H_{15}N_4Cl$, bildet lange, grünschwarze, stahlglänzende Nadeln, welche sich in Wasser und Alkohol leicht mit bläulichgrüner Farbe lösen. Das *Nitrat*, $C_{18}H_{15}N_4 . NO_3$,

kristallisiert in grünschwarzen Nädelchen, welche in Wasser wenig löslich sind. Das *Platindoppelsalz*, $(C_{18}H_{15}N_4Cl)_2PtCl_4$, ist ein graugrüner, in Wasser wenig löslicher, kristallinischer Niederschlag. Das *Bichromat*, $(C_{18}H_{15}N_4)_2Cr_2O_7$, ist ein flockiger, dunkel olivgrüner Niederschlag. Zum Schlusse werden die Beobachtungen über die Absorptionsspektren der drei oben beschriebenen grünen Farbstoffe mitgeteilt. Die Absorptionsverhältnisse alkoholischer Lösungen sprechen ebenso deutlich zu Gunsten der Annahme ähnlicher Konstitution, wie das chemische Verhalten. *Min.*

Arthur G. Green. Die orthochinoide Struktur von Safranin-, Oxazin- und Thiazinfarbstoffen [1]. — In der Arbeit „Über die Konstitution der Oxazinfarbstoffe und den vierwertigen Sauerstoff" hat Kehrmann [2] auf die weitgehende Analogie der korrespondierenden Körper der Azonium-, Oxazin- und Thiazinreihe hingewiesen und diese Analogie durch die Annahme analoger orthochinoider Formeln für alle drei Körperklassen erklärt. Verfasser hebt nun hervor, daß eine ähnliche Ansicht schon vor Jahren [3] von ihm ausgesprochen wurde, als Ausdruck der Resultate, welche ihm das Studium der verschiedenen Rückoxydierbarkeit der Leukoverbindungen verschiedener Farbstoffklassen lieferte. *Min.*

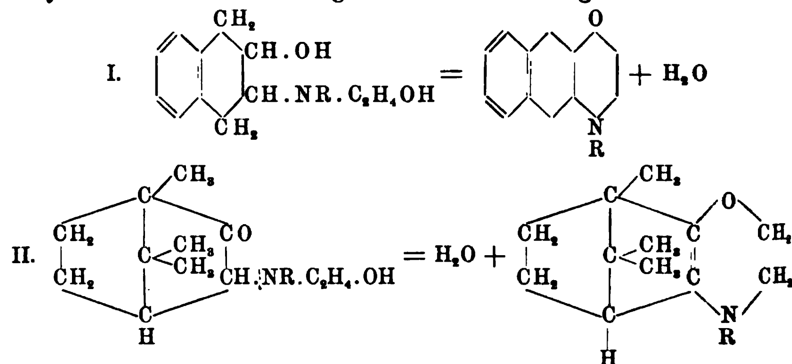
L. Durand, Huguenin u. Co., in Hüningen i. E. Verfahren zur Darstellung von violettblau bis grünlichblau färbenden Oxazinfarbstoffen. [D. R.-P. Nr. 104625] [4]. — *Neue Farbstoffe* wurden erhalten durch Erhitzen der durch die Einwirkung von salzsaurem Nitrosodiäthyl- bezw. Nitrosodimethylanilin oder salzsaurem Diäthyl-, bezw. Dimethyl-amidoazobenzol auf Gallussäure, Gallussäuremethyläther, Gallaminsäure gewonnenen Gallocyaninfarbstoffe mit schwefligsauren Salzen in neutraler oder saurer Lösung. Je nach den Versuchsbedingungen erhält man bei jedem Farbstoffe drei Derivate, von welchen zwei Schwefel enthalten, während das dritte einfach ein Leukogallocyanin darstellt. Die drei Derivate, die beim Färben und Drucken verschiedene Nuancen liefern, können durch ihre verschiedene Löslichkeit getrennt werden. Praktisch ist diese Trennung meist unnötig. Nach einem weiteren Patent derselben Firma, betitelt „Verfahren zur Darstellung von violett bis blau färbenden Gallocyaninfarbstoffen [D. R.-P. Nr. 105736] [5]" werden die Gallocyaninfarbstoffe anstatt mit Sulfiten mit Bisulfiten oder freier schwefliger

[1] Ber. 32, 3155—3156. — [2] Daselbst, S. 2601; vergl. das vorangehende Referat. — [3] Chem. Soc. Proc. 1892, S. 195; 1896, S. 226; Revue générale des Matières colorantes 1897 [1], 269. — [4] Patentbl. 20, 776; vergl. auch JB. f. 1898, S. 2456. — [5] Patentbl. 20, 920.

Säure in Gegenwart eines geeigneten Verdünnungsmittels in einem Autoklaven auf 80 bis 120° erhitzt. Die Arbeitsweise bei der nachfolgenden Trennung gleicht der des Hauptpatentes, nur entstehen hier die aus jedem Gallocyanin erhältlichen drei Derivate in anderen Mengenverhältnissen. *Sd.*

Henri Raymond Vidal in Paris. Verfahren zur Darstellung eines blauen, substantiven Farbstoffs aus Sulfanilsäure. [D. R.-P. Nr. 104105] [1]). — Durch Erhitzen gleicher Moleküle Sulfanilsäure und p-Amidophenol auf 175 bis 225° erhält man einen in verdünnten Säuren kaum, in Alkalien mit dunkelblauer, in Alkohol mit hellblauer Farbe löslichen *Farbstoff.* Derselbe färbt pflanzliche Fasern in alkalischem, salzhaltigem Bade dunkelblau an. *Sd.*

Ludwig Knorr in Jena. Verfahren zur direkten Darstellung von Morpholinen. [D. R.-P. Nr. 105498] [2]). — Durch Anwendung des Patentes Nr. 95854 auf Äthanol-β-amidotetrahydro-β-naphtol und Äthanolamidocampher sowie deren am Stickstoff alkylirte Derivate wurden gemäß den Gleichungen:

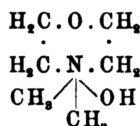


Morpholinbasen erhalten, in welchen der Morpholinring an einen hydrirten cyklischen Atomkomplex angegliedert ist. Die erwähnten Äthanolbasen erhält man durch Einwirkung von Äthanolaminbasen auf das Dihydronaphtalinchlorhydrin oder durch Addition von Äthanolbasen an Dihydronaphtalinoxyd, die Hydramine des Camphers durch Einführung der Äthanolgruppe in Amidocampher. *Sd.*

Ludwig Knorr und Hermann Matthes. Über die Zerlegung des Morpholins durch erschöpfende Methylierung [3]). — Bei der Zerlegung des *Dimethylmorpholiniumhydroxyds* [4]),

---

[1]) Patentbl. 20, 632. — [2]) Daselbst, S. 916; vergl. JB. f. 1898, S. 2456 ff. — [3]) Ber. 32, 736—742. — [4]) Ann. Chem. 301, 1; JB. f. 1898, S. 2456 ff.

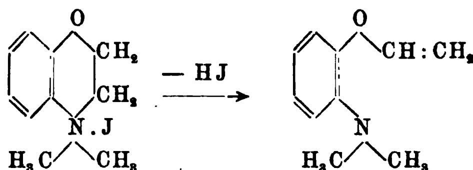


durch die Wärme entsteht neben Aldehyd und Dimethyläthanolamin als Hauptprodukt der *Vinyläther des Dimethyläthanolamins*, $CH_2:CH.O.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2$, welcher eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit darstellt, sich sehr leicht verflüchtigt, mit Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar ist und mit Alkaloidreagenzien meist schwer lösliche Niederschläge liefert. Siedep. 124° (F. g. i. D.) unter 740 mm Druck; Volumgewicht 0,8304 bei 20°; Brechungsindex $n_D = 1,4235$ bei 20°; Molekularrefraktion 35,309 (ber. 35,355). Das Pikrat, $C_6H_{13}ON.C_6H_3O_7N_3$, kristallisiert aus Wasser in hellgelben, rhombischen Täfelchen vom Schmelzp. 85°; das Pikrolonat, $C_6H_{13}ON.C_{10}H_8O_5N_4$, kristallisiert aus heißem, verdünntem Alkohol in kleinen, braungelben Würfelchen und schmilzt unter Zersetzung bei 138°. Das Chlorhydrat bildet lange, hygroskopische Nadeln; das Chloraurat, $C_6H_{13}ON.HCl.AuCl_3$, kommt aus heißem Wasser in hellgelben Nadeln heraus; das Chloroplatinat ist ein blaßroter Niederschlag. Das *Jodmethylat des Dimethyläthanolaminvinyläthers*, $CH_2:CH.O.CH_2.CH_2.NJ(CH_3)_3$, scheidet sich aus einem Gemisch von Methylalkohol und Äther in derben, kleinen Kriställchen ab und geht beim Behandeln mit Silberoxyd in die Ammoniumbase, $CH_2:CH.O.CH_2.CH_2.N(CH_3)_3(OH)$, über. Wird die Lösung dieser Base der Destillation unterworfen, so erhält man neben Trimethylamin ein festes Polymerisationsprodukt des Divinyläthers, $(CH_2:CH.O.CH:CH_2)_x$, welches in der Hitze unter Abgabe von Acetylengas zerfällt. *Min.*

Ludwig Knorr. Über die Aufspaltung des Phenmorpholins durch erschöpfende Methylierung [1]). — Verfasser hat bereits früher [2]) hervorgehoben, daß das Phenmorpholin und 1-Methylphenmorpholin im chemischen Charakter vollkommen dem Tetrahydrochinolin und Kairolin gleichen und wie diese die ausgesprochene Natur aromatischer Basen besitzen. Wie die im Original enthaltenen Tabellen zeigen, sind Phenmorpholin und Methylphenmorpholin dem Methyl- und o-Dimethylanisidin im chemischen Verhalten sehr ähnlich. Während aber das Kairolinjodmethylat bei der Behandlung mit kochender Natronlauge ledig-

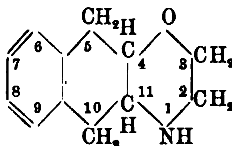
[1]) Ber. 32, 732—736. — [2]) Ann. Chem. 301, 1; Ber. 22, 2085 u. 2096; JB. f. 1889, S. 1005; f. 1898, S. 2456 ff.

lich Kairolin liefert, wird das *Dimethylphenmorpholiniumjodid* durch kochende Natronlauge unter Aufsprengung des Morpholinringes in den Vinyläther des Dimethyl-o-amidophenols verwandelt:



Das Jodmethylat des Dimethyl-o-anisidins erwies sich sehr widerstandsfähig gegen kochende Natronlauge. *Kairolin*, $C_{10}H_{13}N$, destilliert bei 247 bis 250° (F. g. i. D.) unter 758 mm Druck; das Jodmethylat, $C_{11}H_{16}NJ$, kristallisiert in derben Prismen vom Schmelzp. 172 bis 174°; das Pikrolonat (Prismen aus Alkohol) schmilzt bei 192 bis 195° unter Gasentwickelung. Das *Dimethylphenmorpholiniumjodid*, $C_{10}H_{14}ONJ$, bildet gelbe Prismen und zersetzt sich unscharf gegen 200°. Der *Vinyläther des Dimethyl-o-amidophenols*, $C_{10}H_{13}ON$, aus dem Jodmethylat und starker Natronlauge, bildet ein leicht bewegliches, farbloses Öl, ist kaum löslich in Wasser, leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln und siedet bei 224 bis 225°. Seiner Konstitution entsprechend ist der Vinyläther dem Dimethyl-o-anisidin und Methylphenmorpholin im chemischen Verhalten sehr ähnlich (vergl. die Zusammenstellung im Original). Das Jodmethylat des Vinyläthers, $C_{11}H_{16}ONJ$, kristallisiert in Prismen; das Pikrolonat, $C_{10}H_{13}ON.C_{10}H_8O_5N_4$, kristallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 145 bis 146°. Das Pikrolonat des Methylphenmorpholins, $C_{19}H_{19}O_6N_5$, kommt aus heißem Alkohol als schweres, sandiges Kristallpulver vom Schmelzp. 164 bis 165° heraus. *Min.*

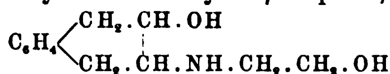
Ludwig Knorr. Beiträge zur Kenntnis der Morpholinbasen. (III. Abhandlung.) Über die Naphtalanmorpholine [1]. — Als *Naphtalanmorpholin* bezeichnet Verfasser eine Base der Formel:



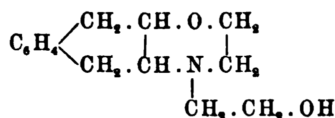
welche den Tetrahydronaphtalinkern mit dem Morpholinring kombiniert enthält [2]. Zur Darstellung dieser Base erhitzt man ein

[1]) Ann. Chem. 307, 171—187. — [2]) Vergl. das folgende Referat.

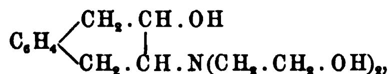
Gemisch äquivalenter Mengen Äthanolamin und Tetrahydronaphtylenoxyd im Rohr auf dem Wasserbade und läßt auf das gebildete, ölige Oxäthylamidotetrahydro-β-naphtol,



60 proz. Schwefelsäure bei 150 bis 160° einwirken. Das ölige Reaktionsprodukt ist ein Gemenge des sekundären Naphtalanmorpholins mit einer komplizierten, tertiären Base, die nicht näher untersucht wurde. Aus diesem Gemenge wird das Naphtalanmorpholin in Form des Nitrosamins oder des Benzoylderivats isoliert. Harte Prismen. Schmelzp. 62 bis 63°. Siedep. 312° unter 754 mm Druck (F. bis 160° i. D.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion, flüchtig mit Wasserdampf. Die wässerige Lösung liefert Niederschläge mit den meisten Alkaloidreagenzien. Das Chlorhydrat (Prismen aus absolutem Alkohol) schmilzt bei 275°, das Chloroplatinat, $(C_{12}H_{15}ON . HCl)_2PtCl_4$ (Blättchen oder Prismen aus verdünnter Salzsäure), bei etwa 225° unter Gasentwickelung, das Chloraurat, $C_{12}H_{15}ON . HCl . AuCl_3 + H_2O$ (Prismen), bei etwa 225° unter Gasentwickelung, das Pikrat, $C_{12}H_{15}ON . C_6H_3O_7N_3$, bei etwa 250°. *1-Nitrosonaphtalanmorpholin*, $C_{12}H_{14}O_2N_2$, aus der Base und Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung, kristallisiert aus absolutem Alkohol in kurzen, flachen Nadeln vom Schmelzp. 161°; beim Erwärmen mit starker Salzsäure wird das Naphtalanmorpholin glatt regeneriert. *1-Benzoyl-naphtalanmorpholin*, $C_{19}H_{19}O_2N$, nach der Methode von Schotten-Baumann dargestellt, kristallisiert aus Alkohol in irisierenden Blättchen vom Schmelzp. 194°. *1-Oxäthylnaphtalanmorpholin*,



bildet sich, wenn man Naphtalanmorpholin mit Äthylenoxyd auf 100° erhitzt oder wenn man das ölige Dioxäthylamidotetrahydro-β-naphtol,



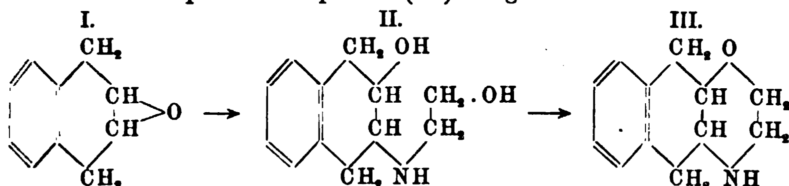
welches durch längeres Erhitzen von Diäthanolamin mit Tetrahydronaphtylenoxyd entsteht, mit 60 proz. Schwefelsäure bei 150° behandelt. Das aus Wasser umkristallisierte 1-Oxäthylnaphtalanmorpholin schmilzt bei 105 bis 108° und siedet bei 160 mm Druck

gegen 300°; es ist leicht löslich in Alkohol, Essigäther, Benzol und Aceton, mäßig löslich in Äther, schwer löslich in Ligroin und Wasser und kristallisiert aus Wasser in Blättchen oder in flachen Prismen. Die wässerige Lösung reagiert stark alkalisch und liefert mit den meisten Alkaloidreagenzien wenig charakteristische Niederschläge. Das Chloraurat, $C_{14}H_{19}O_2N . HCl . AuCl_3$, kristallisiert aus heißem Wasser in Spießen und zersetzt sich bei etwa 213°; das Pikrolonat, $C_{14}H_{19}O_2N . C_{10}H_8O_5N_4$, kristallisiert aus Alkohol in kleinen Prismen und zersetzt sich bei etwa 245°; das Chloroplatinat, $(C_{14}H_{19}O_2N . HCl)_2 . PtCl_4$, bildet kugelige Kristallaggregate und zersetzt sich bei etwa 235°. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Dioxäthylamidotetrahydro-β-naphtol entsteht als Nebenprodukt ein mit dem Oxäthylnaphtalanmorpholin isomerer Körper, welcher ein dickes Öl vom Siedep. 300 bis 310° unter 159 mm Druck bildet. *1-Methylnaphtalanmorpholin*, $C_{13}H_{17}ON$, wird nach der gleichen Methode wie das Naphtalanmorpholin unter Verwendung von Methyläthanolamin erhalten. Es siedet unter 752 mm Druck bei 317° (F. g. i. D.) und erstarrt zu farblosen Kristallen vom Schmelzp. 57 bis 58°. In Alkohol, Äther, Aceton und Benzol leicht, in Wasser schwer löslich. Das Chlorhydrat bildet warzenförmig gruppierte Kristalle (aus Alkohol). Das Chloroplatinat, $(C_{13}H_{17}ON . HCl)_2 . PtCl_4$, bildet derbe Oktaëder oder Würfel und schmilzt gegen 250° unter Zersetzung. Das Chloraurat, $C_{13}H_{17}ON . HCl . AuCl_3$, scheidet sich in zarten Blättchen aus und zersetzt sich bei etwa 235°. Das Pikrat, $C_{19}H_{21}O_9N_4$, kristallisiert aus Wasser in kurzen Prismen vom Schmelzp. 206 bis 208°. Das Pikrolonat, $C_{13}H_{17}ON . C_{10}H_8O_5N_4$, ist ein gelber, in Wasser schwer löslicher Niederschlag. Das *Jodmethylat*, $C_{14}H_{20}ONJ$, kristallisiert aus Wasser in flachen Nädelchen. Die wässerige Lösung des entsprechenden Methylhydroxyds liefert mit den meisten Alkaloidreagenzien sehr schwer lösliche Niederschläge. Das Pikrat kristallisiert aus heißem Wasser in flachen Spießen vom Schmelzpunkt etwa 206 bis 208°, das Chloroplatinat in Oktaëdern, das Chloraurat in langen, flachen Nadeln. Die Ammoniumbase zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in Naphtalin und Äthanoldimethylamin[1]). *1-Äthylnaphtalanmorpholin*, $C_{14}H_{19}ON$, wird aus Äthyläthanolamin und Tetrahydronaphtylenoxyd nach der oben beschriebenen Methode gewonnen und siedet bei 322° (F. g. i. D.) unter 755 mm Druck. Das Chlorhydrat (kurze Prismen aus Alkohol) schmilzt bei 237 bis 238°,

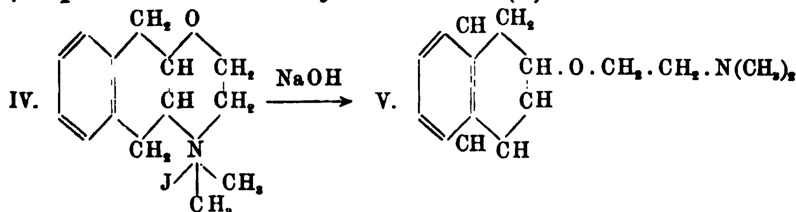
[1]) Vergl. auch Ber. 32, 742; s. folgendes Referat.

das Pikrolonat (kleine Kristallwarzen aus Alkohol) bei etwa 235° unter Zersetzung, das Chloroplatinat, $(C_{14}H_{19}ON.HCl)_2.PtCl_4 + 6H_2O$ (kugelige Kristallwarzen aus Wasser), bei etwa 220°. Das *Jodmethylat*, $C_{15}H_{22}ONJ$, löst sich leicht in heißem Wasser und scheidet sich beim Abkühlen als kristallinisch erstarrendes Öl aus. Der Dissoziationspunkt liegt bei etwa 205°. *Min.*

Ludwig Knorr. Über die Zerlegung des Naphtalanmorpholins durch erschöpfende Methylierung; ein Beitrag zur Konstitutionsfrage des Morphins [1]. — Aus dem von Bamberger und Lodter [2]) beschriebenen Tetrahydronaphtylenoxyd (I) hat Verfasser durch Anlagerung des Amidoalkohols [3]) und Behandlung des resultierenden Oxäthylamidotetrahydro-β-naphtols (II) mit kondensierenden Mitteln das Naphtalanmorpholin (III) dargestellt.



Das Naphtalanmorpholin ist eine starke, alkaloïdähnliche, sehr beständige Base, destilliert unzersetzt, gibt gut kristallisierende Salze und wird durch die meisten Alkaloidreagenzien gefällt. Von allen bis jetzt gewonnenen Morpholinbasen steht es im gesamten Verhalten dem Morphin und Codeïn am nächsten. Seine N-Alkylderivate sind in der Wirkung auf den menschlichen Organismus dem Morphin recht ähnlich. Durch Behandlung mit Jodmethyl läßt sich das Naphtalanmorpholin leicht in das *Jodmethylat des 1-Methylnaphtalanmorpholins* (IV) überführen. Durch Kochen mit 10proz. Natronlauge geht das Jodmethylat in den *Dihydro-β-naphtoläther des Dimethyläthanolamins* (V) über.



Dieser Naphtoläther ist ein leicht bewegliches Öl von schwachem Geruch, reagiert stark alkalisch, löst sich leicht in organischen

[1]) Ber. 32, 742—749; vergl. auch die vorstehenden Referate. — [2]) Ann. Chem. 288, 89; JB. f. 1895, S. 1510. — [3]) Ber. 30, 909; JB. f. 1897, S. 1555.

Lösungsmitteln, sehr schwer in Wasser und zerfällt beim Kochen mit starker Natronlauge oder rascher durch Behandeln mit Mineralsäuren in Oxäthyldimethylamin, $HO.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2$, und Naphtalin. Das Verhalten des Methylnaphtalanmorpholinjodmethylats beim Kochen mit Natronlauge ist der Codeïnspaltung vollkommen analog. Verfasser stellt schließlich für Methylmorphinmethin und Morphin neue Konstitutionsformeln auf. *Min.*

Ludwig Knorr und Paul Duden. Beiträge zur Kenntnis der Morpholinbasen. (IV. Abhandlung.) Über Morpholinbasen der Campherreihe [1]). — Als *Camphenmorpholine* bezeichnen die Verfasser die cyklischen Basen, die aus den Oxäthylderivaten des Amidocamphers bezw. Methylamidocamphers durch intramolekulare Wasserabspaltung hervorgehen. Sie enthalten den Morpholinring in naphtalinartiger Verkettung mit dem Camphermolekül. Durch Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff gehen sie in die gesättigten Basen, die *Camphanmorpholine* (Formel IV), über.

I.
$CH_3.C$ — O
H_2C — C — CH_2
$C(CH_3)_2$
H_2C — C — CH_2
CH — $N.CH_2.CH_2.OH$

II.
$CH_3.C$ — O
H_2C — C — CH_2
$.C(CH_3)_2$
H_2C — C — CH_2
CH — NH

III.
$CH_3.C$ — O
H_2C — C — CH_2
$C(CH_3)_2$
H_2C — C — CH_2
CH — $N.CH_3$

IV.
$CH_3.C$ — O
H_2C — CH — CH_2
$C(CH_3)_2$
H_2C — CH — CH_2
CH — $N.CH_3$

Die Camphenmorpholine sind ölige, stark alkalisch reagierende Basen und besitzen einen höchst charakteristischen Geruch. Sie sind ziemlich lichtempfindlich und färben sich beim Aufbewahren rasch dunkler. Die Oxäthylbasen des Amidocamphers bezw. Methylamidocamphers entstehen leicht beim Erhitzen von Amidocampher bezw. Methylamidocampher mit Äthylenoxyd. Es sind nicht oder nur schwer flüchtige, ölige Verbindungen von wenig charakteristischen Eigenschaften. Bei der Einwirkung von mäßig konzentrierten Mineralsäuren oder auch schon bei der Destillation gehen die Oxäthylamidocampherbasen unter Wasseraustritt in die entsprechenden Morpholinbasen über. — *Dioxäthylamidocampher*,

[1]) Ann. Chem. 307, 187—199; vergl. auch vorstehendes Referat.

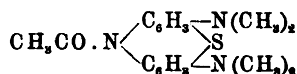
$C_{10}H_{15}O.N(CH_2.CH_2.OH)_2$, aus Amidocampher und Äthylenoxyd im Rohr bei 100 bis 110°, bildet ein dickes Öl, ist in kaltem Wasser reichlich löslich und liefert ein Pikrat, $C_{14}H_{25}O_3N.C_6H_3O_7N_3$ (dünne Blättchen aus Alkohol), welches bei 139 bis 140° unter Zersetzung schmilzt. Das Jodmethylat der Base ist ölig. *Oxäthylcamphenmorpholin*, $C_{14}H_{23}O_2N$, wird durch Erhitzen des Dioxäthylamidocamphers mit 40proz. Schwefelsäure oder 20proz. Salzsäure im Rohr auf 120 bis 130° dargestellt. Es bildet ein schwach gelblich gefärbtes Öl und siedet unter 70 mm Druck bei 205 bis 210°, unter 240 mm bei 240°. Das Pikrat, $C_{14}H_{23}O_2N.C_6H_3O_7N_3$, kristallisiert aus Wasser in schwertförmigen Prismen vom Schmelzp. 127°. Das Jodhydrat (perlmutterglänzende Blättchen) schmilzt bei 169 bis 170°. *Camphenmorpholin*, $C_{12}H_{19}ON$, wird in sehr geringer Ausbeute aus dem öligen Basengemenge erhalten, welches beim Erhitzen von Amidocampher mit *einem* Molekül Äthylenoxyd auf 100° resultiert. Siedep. 241 bis 243° unter 751 mm Druck. Das Pikrat kristallisiert aus Alkohol in derben Prismen oder Pyramiden und zersetzt sich bei 196 bis 198°. *Methyloxäthylamidocampher*, aus Methylamidocampher und 1 Mol. Äthylenoxyd im Rohr bei 100°, stellt ein schwach bräunlich gefärbtes, geruchloses, dickes Öl dar und geht bei der Destillation in *Methylcamphenmorpholin*, $C_{13}H_{21}ON$, über. Letztere Base siedet bei 240 bis 241° unter 753 mm Druck und gibt ein Pikrat vom Schmelzp. 208° (unter Zersetzung) und ein Jodmethylat (kurze, dicke Säulen aus Alkohol-Äther) vom Schmelzp. 194° (unter Aufschäumen). *Methylcamphanmorpholin*, $C_{13}H_{23}ON$, entsteht durch Reduktion des Methylcamphenmorpholins mit Natrium und Alkohol, ist leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln und wird auch von heißem Wasser reichlich aufgenommen. Es kristallisiert aus Ligroin in feinen Nädelchen, aus Wasser in kurzen, dicken Prismen, schmilzt bei 101° und siedet bei 252 bis 254°. Das Chlorhydrat bildet lange, feine Nadeln und ist in Wasser leicht löslich; das Jodhydrat (Nadeln) zersetzt sich über 250°; das Pikrat kristallisiert aus Wasser in breiten Prismen vom Schmelzp. 195°. Das *Jodmethylat* kristallisiert aus Wasser in glänzenden, quadratischen Blättchen und spaltet sich beim Erhitzen über 250°, ohne zu schmelzen, glatt in Jodmethyl und die Base. Die mittels Silberoxyd gewonnene Ammoniumbase gibt ein Chloroplatinat, welches aus verdünnter Salzsäure in derben, kurzen Prismen kristallisiert und sich bei 127° zersetzt. *Min.*

Ludwig Knorr und Eduard Knorr. Beiträge zur Kenntnis der Morpholinbasen. (V. Abhandlung.) Über das 1-Methyl-3-mor-

pholon, ein basisches δ-Lacton[1]). — Sarkosin und Äthylenoxyd vereinigen sich beim Erhitzen in wässeriger Lösung auf 80 bis 90° zu Oxäthylsarkosin, einer basischen δ-Oxysäure, $CH_2\overset{O}{—}CH_2 + \frac{H}{CH_3}>N.CH_2.CO_2H = HO.CH_2.CH_2.N(CH_3).CH_2.CO_2H$, die beim Erhitzen unter Wasserabspaltung glatt in ihr Lacton, das 1-Methyl-3-morpholon, $\overbrace{CH_2.CH_2.N(CH_3).CH_2.CO}^{O}$, übergeht. Die *Oxäthylmethylamidoessigsäure (Oxäthylsarkosin)*, $C_5H_{11}O_3N$, kristallisiert aus absolutem Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 132 bis 133°, welche an feuchter Luft sofort zerfließen. Die wässerige Lösung der reinen Säure reagiert neutral. Das *Kupfersalz*, $(C_5H_{10}O_3N)_2Cu$, ist auch in kaltem Wasser beträchtlich löslich und bildet ultramarinblaue, tafelförmige Kristalle. Das *1-Methyl-3-morpholon*, $C_5H_9O_2N$, ist ein klares, leicht bewegliches Öl von stark alkalischer Reaktion und schwachem, pyridinähnlichem Geruch. Siedep. 233° unter 755 mm Druck. Das Methylmorpholon wird durch Wasser langsam, durch Säuren und Alkalien rasch in die Oxysäure (Oxäthylsarkosin) umgewandelt. Das Chlorhydrat des Methylmorpholons, $C_5H_9O_2N.HCl$, bildet sehr hygroskopische Kristalle. Das Pikrat bildet blaßgelbe Kristalle vom Schmelzp. 190 bis 192°. Das *Jodmethylat* ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, kristallisiert aus absolutem Alkohol in sägeförmigen Kristallaggregaten und zersetzt sich bei etwa 228°. Das Chloraurat, $C_6H_{12}O_2N.AuCl_4$, kristallisiert aus salzsaurer Lösung in feinen Nadeln vom Schmelzp. 205 bis 207°.

Min.

Georg Cohn. Über das Acetyl-Leukomethylenblau[2]). — In dem Bestreben, für therapeutische Zwecke eine dem Methylenblau verwandte, aber ungefärbte Verbindung, ein Derivat des *Leukomethylenblaus*, aufzufinden, stellte Verfasser das *Acetyl-Leukomethylenblau*:



durch Reduktion des mit Eisessig und Essigsäureanhydrid übergossenen salzsauren Methylenblaus mit Zinkstaub dar. Es stellt, aus Eisessig unter Zusatz von wenig Wasser umkristallisiert, harte, luftbeständige, völlig geschmacklose, weiße Nadeln vom Schmelzp. 179 bis 181° dar, die allmählich einen Stich ins Grünliche an-

[1]) Ann. Chem. 307, 199—206; vergl. auch vorstehendes Referat. — [2]) Arch. Pharm. 237, 385—390.

nehmen und ist in Benzol und Äther schwer, in heißem Eisessig leicht löslich. Ammoniak fällt die unveränderte Substanz aus der salzsauren Lösung in weißen Flocken aus. Das Pikrat, ein gelbes, schweres, kristallinisches Pulver, schmilzt bei 184 bis 185°, der mit Sublimatlösung aus der salzsauren Lösung ausgefällte Niederschlag bei 127°. — *Acetyl-Leukoäthylenblau*, in gleicher Weise gewonnen, kristallisiert aus Alkohol in weißen, harten Nädelchen vom Schmelzp. 179 bis 180° und zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse und Farbreaktionen, wie das Methylenblauderivat. Dasselbe gilt für seine Salze. *Gthr.*

Georg Cohn in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Acetylleukomethylenblau und -oxäthylenblau. [D. R.-P. Nr. 103147][1]). — Die Angaben in der Patentschrift decken sich mit denen der vorhergehend referierten Abhandlung. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Herstellung schwarzer Baumwollfarbstoffe aus Dinitranilin. [D. R.-P. Nr. 102530][2]). — Schwarze, sowohl im kalten wie im kochenden Bade bei Anwesenheit von Schwefelnatrium oder auch Kochsalz und Soda auf die Faser gehende *Baumwollfarbstoffe* werden erhalten durch Schmelzen von 1,2,4- oder 1,2,6-Dinitranilin oder auch des Gemisches beider mit Schwefel und Schwefelalkali. — Nach einem weiteren Patent derselben Firma, „Verfahren zur Darstellung schwarzer Baumwollfarbstoffe aus p-Nitro-o-phenylendiamin [D. R.-P. Nr. 105390]“[3]), wird statt des 1,2,4-Dinitranilins das 1,2,4-p-Nitro-o-phenylendiamin verwendet. Der erhaltene schwarze Farbstoff ist ein schwarzes Pulver, das in Wasser mit dunkelgrüner Farbe löslich ist und dieselben Eigenschaften und Färbungen, nur mit etwas reinerer und kräftigerer Nuance wie der im Hauptpatente beschriebene Farbstoff, besitzt. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines schwarzen, direkt färbenden Baumwollfarbstoffs durch Erhitzen von Trinitrodiphenylamin mit Schwefel und Schwefelalkalien. [D. R.-P. Nr. 105632][4]). — Durch Verschmelzen von Trinitrodiphenylamin (erhalten durch Nitrierung des aus Anilin und 1,3,4-Dinitrochlorbenzol gewonnenen Dinitrodiphenylamins) oder Amidodinitrodiphenylamin (erhalten durch Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf p-Phenylendiamin) mit Schwefel und Schwefelalkalien bei höheren Temperaturen

[1]) Patentbl. 20, 445. — [2]) Daselbst, S. 324. — [3]) Daselbst, S. 881. — [4]) Daselbst, S. 881.

erhält man einen Baumwolle direkt echt schwarz färbenden *Farbstoff*. *Sd.*

Dahl u. Comp. in Barmen. Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Baumwollfarbstoffs. [D. R.-P. Nr. 101862][1]). — Einen bei Gegenwart von Schwefelalkali in Wasser leicht löslichen, Baumwolle intensiv schwarz färbenden, für sich vollkommen waschechten und durch oxydierende Agenzien in seiner Nuance unveränderlichen *Farbstoff* erhält man durch Verschmelzen von Dinitrodiphenylamin-m-sulfosäure (aus 1,2,4-Chlordinitrobenzol und Metanilsäure) mit Schwefel und Schwefelalkalien bei Temperaturen bis zu 220°. — Nach einem weiteren Patent derselben Firma unter demselben Titel [D. R.-P. Nr. 105058][2]) wird statt der Dinitrodiphenylamin-m-sulfosäure die aus 2,4-Dichlorbenzol und Sulfanilsäure erhältliche Dinitrodiphenylamin-p-sulfosäure mit Schwefel und Schwefelalkalien auf 160 bis 240° erhitzt. Der erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle kohlschwarz und absolut waschecht. *Sd.*

Dahl u. Comp. in Barmen. Verfahren zur Darstellung eines braunen, Baumwolle ohne Beizen anfärbenden Farbstoffs. [D. R.-P. Nr. 102821][3]). — Diphenylamin wird mit 4 Gew.-Tln. konzentrierter oder schwach rauchender Schwefelsäure bei 80 bis 100° behandelt. Das in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren unlösliche Produkt wird mit konzentrierter Salpetersäure nitriert. Das erhaltene Nitroprodukt gibt, mit Schwefelnatrium auf 180 bis 200° erhitzt, einen Baumwolle kalt oder warm außerordentlich licht- und waschecht braun färbenden *Farbstoff*. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung brauner, grauer oder schwarzer schwefelhaltiger Baumwollfarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 101541][4]). — Sehr alkali-, säure-, licht- und waschechte, *braune bis schwarze Baumwollfarbstoffe* werden erhalten durch Erhitzen von β-Naphtol, $\beta_1\beta_4$-, $\beta_1\beta_3$-, $\alpha_1\alpha_4$-, $\alpha_1\alpha_3$-, $\beta_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin mit Schwefel und Schwefelalkali oder analog wirkenden Substanzen auf höhere Temperaturen. — Nach einem weiteren Patent derselben Firma, „Verfahren zur Darstellung eines braunen, schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffs [D. R.-P. Nr. 102897]“[5]), werden statt der Naphtole oder Dioxynaphtaline o-, m-, p-Kresol oder Gemische derselben mit Alkalipolysulfiden oder Schwefel und Alkalien auf höhere

[1]) Patentbl. 20, 209. — [2]) Daselbst, S. 814. — [3]) Daselbst, S. 355. — [4]) Daselbst, S. 115. — [5]) Daselbst, S. 393.

Temperatur erhitzt. Der *erhaltene braune Farbstoff* gibt schon in schwachen Bädern bei gewöhnlicher Temperatur auf ungebeizter Baumwolle dunkelbraune bis schwarze Färbungen, welche sehr echt sind. *Sd.*

Chemische Fabrik vorm. Sandoz in Basel. Verfahren zur Überführung von Oxy- und Sulfooxyindophenolthiosulfosäuren in die Chromlacke von Thiazinfarbstoffen. [D. R.-P. Nr. 103574][1]). — Werden die aus 1,2-Naphtochinon-4-sulfosäure und unsymmetrisch substituierten p-Phenylendiaminthiosulfosäuren entstehenden Oxyindophenolthiosulfosäuren bei Gegenwart von Chrombeizen mit oder ohne Essigsäure auf die Faser, am besten auf Baumwolle, gedruckt und bei $^1/_2$ Atm. gedämpft, so entsteht direkt der unlösliche wasch-, säure- und alkaliechte *Chromlack* des entsprechenden *Thiazinfarbstoffs*. Außer der p-Phenylendiaminthiosulfosäure können Verwendung finden die Thiosulfosäuren des p-Amidodimethylanilins, des p-Amidodiäthylanilins, der p-Amidomethylbenzylanilinsulfosäure und p-Amidoäthylbenzylanilinsulfosäure. — Nach einem weiteren Patent derselben Firma, „Verfahren zur Überführung von Sulfooxyindophenolthiosulfosäuren in die Chromlacke von Thiazinfarbstoffen [D. R.-P. Nr. 105566][2]) werden die nach dem Patente Nr. 84223 aus den Thiosulfosäuren des p-Amidodimethyl- und p-Amidodiäthylanilins mit 1,2-Naphtochinon-6- oder -7- oder -8-monosulfosäure oder 1,2-Naphtochinon-4,6- oder -4,7- oder -4,8-disulfosäure entstehenden Sulfooxyindophenolthiosulfosäuren verwendet. Man erhält schön indigoblaue, waschechte Färbungen. Die in der achten Stelle substituierten Derivate sind rotstichiger als die in der sechsten und siebenten Stelle substituierten. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Erzeugung der im Patent Nr. 83046[3]) und dessen Zusätzen beschriebenen Thiazinfarbstoffe auf der Faser. [D. R.-P. Nr. 103575][4]). — Werden die im Patent Nr. 83046 und dessen Zusätzen angeführten Zwischenprodukte (Oxyindophenolthiosulfosäuren wie nach Patent Nr. 103574[5]) mit Chromoxydsalzen, aber unter Zusatz von schwach alkalisch wirkenden Salzen (Natriumacetat, Natriumthiosulfat) aufgedruckt, so erfolgt die Bildung des Farblackes schon beim Dämpfen ohne Druck. Die so erhaltenen, schön indigoblauen Färbungen sind sehr gleichmäßig und selbst gegen kochende Sodalösung vollkommen waschecht. *Sd.*

---

[1]) Patentbl. 20, 518. — [2]) Daselbst, S. 957. — [3]) Vergl. JB. f. 1895, S. 2442 f. — [4]) Patentbl. 20, 518. — [5]) Vergl. das vorangehende Patent.

Lepetit, Dollfus und Gansser in Mailand. Verfahren zur Darstellung eines grünen, substantiven Farbstoffs. [D. R.-P. Nr. 101577][1]). — Ein *Baumwolle direkt grasgrün färbender*, sehr lichter *Farbstoff* wird erhalten durch Verschmelzen von p-Nitro- oder p-Amidophenol, sowie deren Äthern mit Alkalisulfiden bei Gegenwart von Kupfersalzen. Durch kräftige Oxydationsmittel kann der neue Farbstoff sowohl kalt als auch beim Dämpfen geätzt werden. *Sd.*

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Amidophenolen und Chlorschwefel. [D. R.-P. Nr. 103646][2]). — Läßt man statt Schwefel und Alkalien oder Ammoniak Chlorschwefel auf Amidophenole einwirken, so entstehen zunächst beim Erwärmen auf ungefähr 70° Zwischenprodukte, welche bei weiterem Erhitzen auf 190 bis 200° unter Salzsäureentwickelung in *Farbstoffe* übergehen. Dieselben besitzen basische Eigenschaften, lösen sich in starken Säuren, können in Sulfosäuren übergeführt werden, sind sehr intensiv und die Färbungen reiben nicht ab. p-Amidophenol gibt einen tief blauschwarzen, o- und m-Amidophenol einen braunschwarzen, p-Amido-o-kresol einen schwarzen und p-Oxydiphenylamin einen braunvioletten Farbstoff. *Sd.*

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Herstellung eines schwarzen Baumwollfarbstoffs aus Oxydinitrodiphenylamin. [D. R.-P. Nr. 103861][3]). — Durch Verschmelzen des aus p-Amidophenol und 1,3-Dinitro-2-Chlorbenzol erhaltenen p-Oxy-p^1-o^1-dinitrodiphenylamins mit Schwefel und Schwefelalkali bei 140 bis 160° erhält man einen Baumwolle direkt tief blauschwarz färbenden Farbstoff. Der erhaltene *Farbstoff* scheint ein einheitlicher Körper zu sein; die mit ihm erzielten Färbungen sind ohne jede weitere Fixierung absolut waschecht. — Nach einem weiteren Patent derselben Firma, betitelt „Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Baumwollfarbstoffs [D. R.-P. Nr. 104283]“[4]), liefern auch die Homologen des p-Oxy-o^1-p^1-dinitrodiphenylamins bei gleicher Behandlung Baumwollfarbstoffe, so das durch Kondensation von Dinitrochlorbenzol und m-Amido-o-kresol erhaltene p-Oxy-m-methyl-o^1-p^1-dinitrodiphenylamin einen *Farbstoff* von rein blauer Nuance. *Sd.*

Henri Raymond Vidal in Paris. Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger Baumwollfarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 102069][5]). —

[1]) Patentbl. 20, 131. — [2]) Daselbst, S. 522. — [3]) Daselbst, S. 557. — [4]) Daselbst, S. 652. — [5]) Daselbst, S. 304.

Baumwolle braun bis braungrün färbende, *schwefelhaltige Farbstoffe* werden erhalten durch Erhitzen von Azofarbstoffen des Resorcins oder des 1,5-, 2,5-, 2,8-, 1,8-, 2,7-, 2,6-Dioxynaphtalins oder der entsprechenden Amido- oder Diamidoverbindungen mit Schwefel und Schwefelalkali. *Sd.*

Henri Raymond Vidal in Paris. Verfahren zur Darstellung von Thionol und Thionolin. [D. R.-P. Nr. 103301][1]). — Durch Erhitzen von Hydrochinon mit p-Amidophenol und Schwefel erhält man Leukothionol, welches sich beim Auflösen der Schmelze in Wasser in *Thionol* verwandelt. Durch Verwendung von p-Phenylendiamin statt p-Amidophenol wird das sich ebenfalls leicht oxydierende Leukothionolin gewonnen. Die Eigenschaften der erhaltenen Produkte stimmen mit den von Bernthsen[2]) für Thionol und *Thionolin* angegebenen überein. *Sd.*

The Vidal Fixed Aniline Dyes Limited in Paris. Verfahren zur Darstellung von schwarzen, die Pflanzenfasern direkt färbenden Farbstoffen aus Salpetersäureestern der Cellulose. [D. R.-P. Nr. 103302][3]). — Salpetersäureester der Cellulose werden mit Schwefel und Schwefelnatrium erhitzt. Die erhaltenen *Farbstoffe* färben Baumwolle direkt in tief dunkeln, meist schwarzen Tönen sehr echt an. Durch Behandeln mit Oxydationsmitteln werden die Färbungen heller und gelblicher. *Sd.*

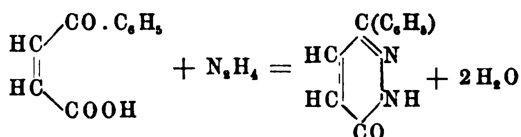
Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung violetter, blauer und schwarzer schwefelhaltiger Baumwollfarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 103987][4]). — Durch Erhitzen der nach den Patenten Nr. 88236, 92471 und 92472 darstellbaren violettblauen bis schwarzen Wollfarbstoffe mit Schwefelalkalien mit oder ohne Zusatz von Schwefel erhält man neue, Baumwolle in kaltem Bade direkt violett, blau, grünblau und schwarz färbende *Farbstoffe.* *Sd.*

Diazingruppen.

S. Gabriel und James Colman. Synthese des Pyridazins und seiner Derivate[5]). — Bei dem Versuche, aus 1 Mol. Benzoylacrylsäure und 1 Mol. Hydrazin nach der Gleichung

---

[1]) Patentbl. 20, 485. — [2]) Ann. Chem. 230, 189 u. 205; JB. f. 1885, S. 2226 f. — [3]) Patentbl. 20, 486. — [4]) Daselbst, S. 557. — [5]) Ber. 32, 395—409.



das Phenylpyridazon zu gewinnen, erhielten die Verfasser nur das *Hydrazon der Benzoylacrylsäure*, $C_6H_5.C(:N_2H_2).CH:CH.CO_2H$, welches aus siedendem Alkohol in farblosen Kriställchen sich abscheidet und bei 185 bis 186° unter Aufschäumen schmilzt. Es gelang nicht, durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser das Hydrazon in das Phenylpyridazon überzuführen. Die Benzoylpropionsäure geht beim Behandeln mit Hydrazin in das von Curtius[1]) und v. Rothenburg[2]) beschriebene Phenylpyridazinon (Phenylpyridazolon) vom Schmelzp. 149 bis 150° über. Wird letzterer Körper in Eisessiglösung mit Brom behandelt, so entsteht unter Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen das *Phenylpyridazon*, $C_{10}H_8ON_2$, vom Schmelzp. 201 bis 202°. Durch Kochen von Phenylpyridazon mit Phosphoroxychlorid bildet sich das *3-Phenyl-6-chlorpyridazin*, $C_6H_5.C\lessgtr^{CH:CH}_{N—N}\gtrless C.Cl$, welches aus heißem Alkohol in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 160° kristallisiert und beim Kochen mit alkoholischem Natriummethylat in das *3-Phenyl-6-methoxypyridazin*, $C_4H_2(C_6H_5)(OCH_3)N_2$ (Nadeln), vom Schmelzp. 116 bis 117° übergeht. Läßt man ein Gemisch von rotem Phosphor, Phenylchlorpyridazin und Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) eine bis zwei Stunden am Rückflußkühler kochen, so erhält man das *3-Phenyl-6-jodpyridazin*, $C_{10}H_7N_2J$ (weiße Nädelchen), vom Schmelzp. 169 bis 170°. Kocht man das obige Gemisch der Chlorbase mit Jodwasserstoff und Phosphor vier bis fünf Stunden lang, so entsteht das *Jodhydrat* (gelbe Nadeln) des *3-Phenylpyridazins*, $C_{10}H_8N_2.HJ$. Die freie Base, $C_{10}H_8N_2$, kristallisiert aus kochendem Wasser oder Ligroin in langen Nadeln, löst sich leicht in Alkohol und Äther, schmilzt bei 102 bis 103°, siedet unzersetzt bei 330 bis 332°, sublimiert auf dem Wasserbade in Blättchen und riecht sehr ähnlich dem Diphenyl. Das Chloroplatinat, $(C_{10}H_8N_2)_2H_2PtCl_6$, bildet schwach gelbliche Nadeln, das Chloraurat goldgelbe Nadeln vom Schmelzp. 159°, das Pikrat kristallinische Körner vom Schmelzp. 127°. Durch Reduktion des Phenylpyridazins mit Alkohol und Natrium entsteht das ölige *Phenylhexahydropyridazin*, $C_{10}H_{14}N_2$, welches sich merklich in

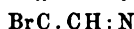
[1]) J. pr. Chem. [2] 50, 508; JB. f. 1894, S. 1966. — [2]) J. pr. Chem. [2] 51, 140; JB. f. 1895, S. 2445.

Wasser löst, fettaminartig riecht und Fehlingsche Lösung reduziert. Das Nitrat der Hydrobase, $C_{10}H_{14}N_2 . HNO_3$, bildet farblose Nadeln vom Schmelzp. 187°; das Pikrat (gelbe Prismen oder Stäbchen) schmilzt bei 170 bis 171°. *Nitrophenylpyridazin*, $C_{10}H_7N_2 . NO_2$, aus Phenylpyridazin, Vitriol und Kaliumnitrat, bildet mikroskopische Nädelchen und ist anscheinend ein Gemisch von Isomeren. *Amidophenylpyridazin*, $C_{10}H_7N_2 . NH_2$, bildet sich durch Reduktion der Nitrobase mit rauchender Salzsäure und Zinnchlorür, löst sich leicht in kochendem Wasser oder Alkohol und kristallisiert aus verdünntem Alkohol in rhombischen Täfelchen vom Schmelzp. 120 bis 124°. Das aus der Amidobase gewonnene *Oxyphenylpyridazin*, $C_{10}H_7N_2 . OH$, schießt aus kochendem Wasser in glimmerartigen Plättchen an und schmilzt bei 177 bis 180°. — Die aus Bernsteinsäureanhydrid, Phenetol und Chloraluminium dargestellte *p-Äthoxybenzoylpropionsäure*, $C_2H_5O . C_6H_4 . CO . CH_2 . CH_2 . CO_2H$, schießt aus siedendem Alkohol in rhombischen, flachen Platten vom Schmelzp. 138 bis 139° an und gibt bei der Umsetzung mit Hydrazin das *p-Phenetylpyridazinon*, $C_2H_5O . C_6H_4 . C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 . CH_2}{N \text{——} NH}{>}CO$, welches farblose, lange Nadeln vom Schmelzp. 145 bis 146° bildet und bei der Bromierung in Eisessiglösung bei Wasserbadtemperatur in das *Bromphenetylpyridazon*, $C_2H_5O . C_6H_3Br . C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH : CH}{N \text{—} NH}{>}CO$, übergeht. Dieses Bromderivat schießt aus heißer, starker Essigsäure in wasserhellen Rhomben an und schmilzt bei 240 bis 243°. *3-Bromphenetyl-6-chlorpyridazin*, $C_2H_5O . C_6H_3Br . C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH : CH}{N = N}{>}CCl$, entsteht durch kurzes, gelindes Kochen von Bromphenetylpyridazon mit Phosphoroxychlorid, kristallisiert aus siedendem Alkohol in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 152 bis 153° und geht beim Kochen mit rotem Phosphor und Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) am Rückflußkühler in das *3-p-Oxyphenylpyridazin*, $C_{10}H_8ON_2$, über. Diese Oxybase bildet ein weißes, aus kleinen Nädelchen bestehendes Pulver, löst sich schwer in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, nicht in Benzol, ziemlich leicht in heißem Essigester und wird von Säuren und fixen Alkalien aufgenommen. Durch Oxydation der Phenoxybase mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht die *Pyridazin-3-carbonsäure*, $C_5H_4O_2N_2$, welche aus heißem Wasser in Nadeln oder Blättchen vom Schmelzp. 200 bis 201° kristallisiert. Das Chlorhydrat bildet farblose Prismen, das Chloroplatinat gelbliche Blättchen; das Goldsalz ist ein citronengelbes, kristallinisches Pulver, das Kupfersalz, $(C_5H_3O_2N_2)_2Cu$,

kristallisiert in spitzen, hellblauen Rhomben. Durch Destillation der Pyridazincarbonsäure entsteht das *Pyridazin*, $C_4H_4N_2$; farblose, mit Wasser mischbare Flüssigkeit, spez. Gew. 1,1108 bei 18,1°. Siedep. 206° bei 752,5 mm Druck. Das Pikrat der Base, $C_{10}H_7O_7N_5$, bildet citronengelbe Nadeln vom Schmelzp. 175°. *Min.*

A. Bistrzycki und H. Simonis. Synthese von Pyridazonderivaten [1]. — Wird eine konzentrierte alkoholische Lösung äquimolekularer Mengen von Mucobromsäure und Phenylhydrazin eben bis zum Sieden erhitzt und läßt man dann erkalten, so scheidet sich ein Gemisch von *Mucobromphenylhydrazonsäure*, COOH.CBr:CBr.CH:N.NHC$_6$H$_5$ (gelbe, in verdünnter Sodalösung lösliche Prismen), und *Phenyldibrompyridazon*,





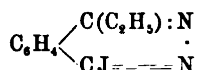
ab. Die Hydrazonsäure ließ sich nicht in analysenreinem Zustande isolieren. Zur Reindarstellung des Phenyldibrompyridazons kocht man das Rohprodukt zwei bis drei Minuten mit Essigsäureanhydrid, um die beigemischte Säure in ihr inneres Anhydrid zu verwandeln. Das Pyridazon kristallisiert aus Alkohol in farblosen, glänzenden, flachen Prismen vom Schmelzp. 145°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Eisessig und Toluol, unlöslich in verdünnten Mineralsäuren und in verdünnter Kalilauge. *Dibrompyridazon*, $C_4H_2ON_2Br_2$, aus Mucobromsäure und Hydrazinhydrat, kristallisiert aus absolutem Alkohol in Form farbloser Nädelchen vom Schmelzp. 224°, ist unlöslich in Wasser, Äther und verdünnter Salzsäure, löslich in verdünnter Sodalösung. Das Baryumsalz, $C_4HON_2Br_2ba + 1^1/_2 H_2O$, bildet weiße Nadeln. Durch Behandeln von Mucobromsäure mit Hydroxylamin in kalter wässeriger Lösung erhielten die Verfasser das bereits von Hill und Cornelison [2] beschriebene *Mucobromoximsäureanhydrid*, $C_4HO_2NBr_2$, welches nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Ligroin bei 125° schmilzt (Hill und Cornelison fanden den Schmelzp. 117 bis 118°). *Min.*

Victor Paul. Über 1-Äthylphtalazin und einige Abkömmlinge des Phtalazons [3]. — Die Salze des *4-Chlorphtalazins* lassen sich nicht umkristallisieren, da sie in der Wärme leicht verharzen. Das Pikrat, $C_8H_5N_2Cl.C_6H_3O_7N_3$, bildet lange Nadeln vom Schmelzp. 135°, das Chloroplatinat, $(C_8H_5ClN_2)_2H_2PtCl_6$, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 205°, das Ferrocyanat, $(C_8H_5N_2Cl)_2H_4Fe(CN)_6$,

---

[1]) Ber. 32, 534—536. — [2]) Amer. Chem. J. 16, 277; JB. f. 1894, S. 906. — [3]) Ber. 32, 2014—2021.

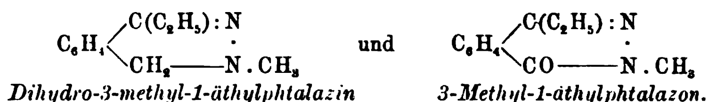
orangegelbe Nadeln. Die Reduktion des Chlorphtalazins mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor verläuft schnell bis zum Phtalazin, während beim Methyl- und Äthylchlorphtalazin (s. u.) zunächst Alkyljodphtalazin entsteht, welches erst nach mehrstündigem Kochen das Jod abgibt. Das Jodhydrat des *Phtalazins*, $C_8H_6N_2$ .HJ, bildet citronengelbe Kristalle vom Schmelzp. 203°, das Ferrocyanat, $(C_8H_6N_2)_2H_4Fe(CN)_6$, gelbe Prismen, das Goldsalz, $C_8H_6N_2$ .HAuCl$_4$, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 200°. — *1,4-Äthylchlorphtalazin*, $C_{10}H_9N_2Cl$, wurde nach der Methode von Gabriel und Eschenbach[1]) dargestellt. Propiophenon-o-carbonsäure, $CO_2H.C_6H_4.CO.CH_2.CH_3$, gibt beim Kochen mit Hydrazinsulfat und Natronlauge *1-Äthyl-phtalazon* vom Schmelzp. 168 bis 169°, aus welchem man nach der zitierten Methode das 1,4-Äthylchlorphtalazin vom Schmelzp. 93° erhält. *Salze des Äthylchlorphtalazins*, $C_{10}H_9N_2Cl.HCl$, dicke Nadeln (aus absolutem Alkohol) vom Schmelzp. 183 bis 184°, sehr leicht löslich in Wasser; $C_{10}H_9N_2Cl$ .HAuCl$_4$, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 116°; $(C_{10}H_9N_2Cl)_2.H_2PtCl_6$, goldgelb; $(C_{10}H_9N_2Cl)_2H_4Fe(CN)_6$, orangefarbige Nadeln; Pikrat, gelbe Nadeln; Bichromat, orangefarbige Nadeln. *1,4-Äthyljodphtalazin*,



entsteht, wenn das Äthylchlorphtalazin mit Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° und rotem Phosphor eine Stunde lang gekocht wird. Kristalle (aus heißem Wasser) vom Schmelzp. 78°. Das Chlorhydrat, $C_{10}H_9N_2J.HCl$, bildet gelbe Nadeln vom Schmelzp. 173°, das Jodhydrat sehr schwer lösliche, orangegelbe Nadeln vom Schmelzp. 178°, das Pikrat lange, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 141°, das Chloroplatinat gelbe Nadeln. *1-Äthylphtalazin*, $C_{10}H_{10}N_2$, bildet sich, wenn man eine Mischung von Äthylchlorphtalazin, Phosphor und Jodwasserstoff drei Stunden lang kocht. Farblose Flüssigkeit, die im Vakuum zu einer harten Masse erstarrt; Siedep. 206° unter 25 mm Druck; Schmelzp. 23,5°. Die Base zerfließt mit Wasser, löst sich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, färbt sich an der Luft braun und besitzt einen bitteren Geschmack und einen an Akazienblüten erinnernden Geruch. Das Jodhydrat, $C_{10}H_{10}N_2.HJ$, bildet gelbe Nadeln vom Schmelzp. 203°, das Chlorhydrat farblose Stäbchen (aus Alkohol) vom Schmelzp. 216°, das Pikrat goldgelbe Nadeln vom Schmelzp. 175°, das Chloroplatinat orangefarbige, schwer lösliche Nadeln

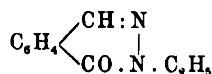
[1]) Ber. 30, 3022; JB. f. 1897, S. 2586.

vom Schmelzp. 180° (unter Aufschäumen), das Goldsalz goldgelbe, sternförmig gruppierte Nadeln vom Schmelzp. 144°, das Bichromat schwer lösliche, orangefarbige Nadeln, das Ferrocyanat schwer lösliche, gelbe Nadeln. Durch Reduktion der Base mittels Natriumamalgam erhält man das *Tetrahydro-1-äthyl-phtalazin* (Öl), welches als Chlorhydrat, $C_{10}H_{14}N_2 . HCl$ (farblose Kristalle vom Schmelzp. 168)°, isoliert wurde und ein *Dibenzoylderivat*, $C_{10}H_{12}N_2(COC_6H_5)_2$ (spitze Säulen aus Alkohol), vom Schmelzp. 159° liefert. *Äthylphtalazinjodmethylat*, $C_{10}H_{10}N_2 . CH_3J$, löst sich leicht in Wasser und kristallisiert aus Benzol in langen, goldgelben Nadeln vom Schmelzp. 129°; das zugehörige Pikrat bildet goldgelbe Nadeln vom Schmelzp. 171°. Unterwirft man das Jodmethylat der Einwirkung von Kali, so erhält man



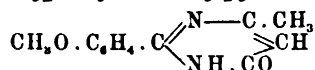
Dihydro-3-methyl-1-äthylphtalazin *3-Methyl-1-äthylphtalazon.*

Ersteres wurde als Chlorhydrat gewonnen, welches sehr hygroskopisch ist; das Pikrat, $C_{11}H_{14}N_2 . C_6H_3O_7N_3$, bildet alizarinrote Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzp. 108°, das Chloroplatinat goldgelbe, lange Nadeln, das Ferrocyanat, $(C_{11}H_{14}N_2)_2H_4Fe(CN)_6$, schmutziggelbe Nadeln. Das *3-Methyl-1-Äthylphtalazon*, $C_{11}H_{12}ON_2$, bildet Kristalle vom Schmelzp. 78 bis 79° und ist unzersetzt destillierbar. — Die *Äthylierung des Phtalazons* führt zu Produkten, die den bei der Methylierung erhältlichen entsprechen, nämlich zu 3-Äthylphtalazon und Phtalaldehydsäurehydrazonjodäthylat. Das Phtalazon wird mit alkoholischem Kali und Jodäthyl auf dem Wasserbade gekocht, der Alkohol verjagt, die Masse mit Wasser aufgenommen und das *3-Äthylphtalazon*,

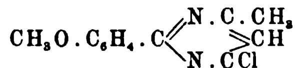


mit Äther extrahiert. Diese Verbindung ist in Wasser und in den organischen Lösungsmitteln leicht, in Ligroin schwer löslich, siedet bei 295° und erstarrt zu einer farblosen Kristallmasse vom Schmelzp. 55°. Das *Phtalaldehydsäurehydrazonjodäthylat*, $CO_2H . C_6H_4 . CH : N_2H_2 . C_2H_5J$, befindet sich als Kaliumsalz in der wässerigen Lösung des Reaktionsproduktes und scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure ab. Es fällt aus der kalten alkoholischen Lösung auf Zusatz von Äther in Nadeln vom Schmelzp. 170° aus und geht beim Erhitzen unter Abspaltung von Wasser und Jodäthyl in Phtalazon über. *Min.*

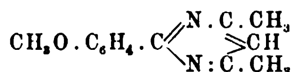
S. Gabriel und James Colman. Über das Pyrimidin[1]. — Die Untersuchung hatte den Zweck, das freie Pyrimidin darzustellen und zu prüfen, ob es in seinen Eigenschaften dem Pyridazin oder dem Pyrazin näher steht. — Durch Einwirkung von Acetessigester auf Anisamidin bei Gegenwart von Natronlauge entsteht das *2-Methoxyphenyl-4-methylpyrimidon*,



welches aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 202 bis 203° kristallisiert und sich in heißem Wasser schwer löst. Durch Erwärmen dieser Base mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade bildet sich das *2-Methoxyphenyl-4-methyl-6-chlorpyrimidin*,



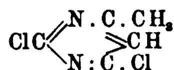
welches aus heißem Alkohol in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 89 bis 90° kristallisiert und durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor in das *2-Oxyphenyl-4-methylpyrimidon*, $C_{11}H_{10}O_2N_2$, übergeht. Letzterer Körper bildet kleine, kurze Prismen, die bei 265° noch nicht schmelzen. Behandelt man salzsaures Anisamidin mit Acetylaceton und Pottaschelösung, oder läßt man freies Amidin auf Acetylaceton in ätherischer Lösung wirken, so entsteht eine äquimolekulare Verbindung von Anisamidin und Acetylaceton, $C_8H_{10}N_2 + C_5H_8O_2$ (farblose, wasserlösliche Blättchen), welche durch Erhitzen auf etwa 140° unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser in das *2-Methoxyphenyl-4,6-dimethylpyrimidin*,



(lange, derbe Spieße vom Schmelzp. 96 bis 97°), übergeht. Das entsprechende *2-Oxyphenyl-4,6-dimethylpyrimidin*, $C_{12}H_{12}ON_2$, durch Kochen der Methoxyverbindung mit Bromwasserstoffsäure ($d = 1{,}49$) dargestellt, kristallisiert aus 50 proz. Alkohol in seideglänzenden Nädelchen vom Schmelzp. 178 bis 179°. *4,6-Dimethylpyrimidin-2-carbonsäure*, $C_7H_8O_2N_2$, bildet sich durch Oxydation der Oxyphenylbase mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, kristallisiert aus sehr wenig lauem Wasser in seideglänzenden Nadeln, die an der Luft trübe werden. Die Säure schmilzt nach dem Trocknen bei 145 bis 146° und löst sich leicht in Alkalien und Säuren; die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenvitriol gelb.

[1] Ber. 32, 1525—1538.

Durch Erhitzen über freier Flamme zerfällt die Säure in Kohlensäure und *4,6-Dimethylpyrimidin*, $C_6H_8N_2$, welches unter 768 mm Druck bei 159° (F. g. i. D.) siedet, bei 25° schmilzt und mit Wasser mischbar ist. Das in Wasser leicht lösliche Platinsalz, $(C_6H_8N_2)_2H_2PtCl_6$, bildet orangegelbe, kleine Rhomben vom Schmelzp. 103 bis 104°. Das Pikrat fällt in ziemlich schwerlöslichen Blättchen vom Schmelzp. 142 bis 143° aus. Der Versuch, aus der Dimethylbase durch weitere Oxydation die entsprechende Dicarbonsäure und aus letzterer durch Erhitzen das gewünschte Pyrimidin darzustellen, wurde wegen der geringen Ausbeute an Dimethylpyrimidincarbonsäure nicht ausgeführt. *Versuche mit Methyluracil.* Durch Kochen von Methyluracil, $C_5H_6O_2N_2$, mit Phosphoroxychlorid am Rückflußkühler entsteht das *4-Methyl-2,6-dichlorpyrimidin*,



welches aus heißem Ligroin in farblosen Nadeln kristallisiert; es löst sich leicht in Äther, Benzol, Chloroform und Alkohol, etwas weniger in Ligroin, schwer in heißem Wasser, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und riecht acetaminähnlich; Schmelzp. 46 bis 47; Siedep. 219°. Durch Kochen des Dichlorkörpers mit Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) und rotem Phosphor bildet sich das *Jodhydrat des Methyloxypyrimidins*, $C_4H_2(OH)(CH_3)N_2.HJ$, gelbliche Rhomboëder vom Schmelzp. 185 bis 187°. Wird das Methyldichlorpyrimidin mit rauchender Jodwasserstoffsäure geschüttelt, so entsteht das *Jodhydrat des Methyljodpyrimidins*, $C_4H_2J(CH_3)N_2.HJ$ (citronengelbe Prismen vom Schmelzp. 112 bis 114°). Die freie Base ist ein Öl und gibt ein Pikrat, $C_4H_2J(CH_3)N_2.C_6H_3O_7N_3$ (citronengelbe Rhomben), vom Schmelzp. 120 bis 121°. *4-Methylpyrimidin*,



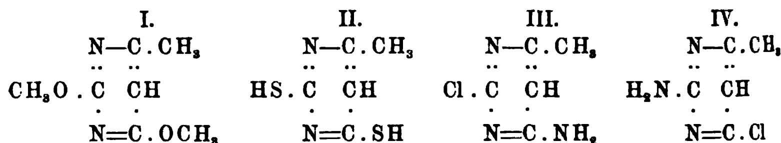
entsteht aus dem Methyldichlorpyrimidin durch Kochen mit Wasser und Zinkstaub, bildet ein leicht flüssiges, narkotisch riechendes Öl und mischt sich mit Wasser; Siedep. 141,5 bis 142° (F. g. i. D.) unter 762 mm Druck; Dichte $d^{16^0}_{15,9^0} = 1{,}031$. Das Goldsalz, $C_5H_6N_2.AuCl_3$, bildet gelbe Nädelchen und schmilzt bei langsamem Erhitzen gegen 115°; das Quecksilberchloridsalz, $C_5H_6N_2.2HgCl_2$, bildet feine Nadeln vom Schmelzp. 198°; das Pikrat, $C_5H_6N_2C_6H_3O_7N_3$, ist in Wasser schwer löslich und fällt in rhombischen Blättchen oder flachen Nadeln vom Schmelzp. 131 bis 134° aus.

Pyrimidin-4-carbonsäure, $C_5H_4O_2N_2$, entsteht durch Oxydation des 4-Methylpyrimidins mit Kaliumpermanganat, scheidet sich aus kochendem Wasser in farblosen, körnigen Kristallen ab und schmilzt unter Kohlensäureabgabe bei 240°; ihre wässerige Lösung färbt sich mit Eisenvitriol rubinrot. Das Kupfersalz, $C_{10}H_6O_4N_4Cu$, bildet ein hellblaues, aus Rhomben bestehendes Pulver und enthält Kristallwasser. Bei der Destillation zerfällt die Pyrimidincarbonsäure glatt in Kohlensäure und *Pyrimidin*, $C_4H_4N_2$. Diese Base riecht durchdringend narkotisch, mischt sich mit Wasser, destilliert unter 762 mm Druck bei 123,5 bis 124° (F. g. i. D.) und erstarrt zu einer langfaserigen Kristallmasse vom Schmelzp. 20 bis 22°. Das Nitrat bildet Nadeln; das Quecksilberchloridsalz, $C_4H_4N_2 . HgCl_2$, bildet weiße Nadeln, das Goldsalz, $C_4H_4N_2 . AuCl_3$, feine Nadeln vom Schmelzp. 226°, das Pikrat, $C_4H_4N_2 . C_6H_3O_7N_3$, feine, seideglänzende, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 156°. Das Pyrimidin siedet nur wenige Grade höher, als das isomere Pyrazin; auch die oben erwähnten Basen Mono- und Dimethylpyrimidin sieden nur wenig höher, als die entsprechenden Pyrazinderivate.
Min.

S. Gabriel und James Colman. Zur Kenntnis der Abkömmlinge des 4-Methylpyrimidins [1]). — Wie die Verfasser früher [2]) gezeigt haben, geht das *4-Methyl-2,6-dichlorpyrimidin* durch Reduktion leicht in 4-Methylpyrimidin über. Sie finden jetzt, daß sich die Halogenatome der Dichlorbase nicht nur durch Wasserstoff, sondern auch durch andere Atome bezw. Atomkomplexe ersetzen lassen. Kocht man das 4, 2, 6-Methyldichlorpyrimidin mit Natriummethylatlösung am Rückflußkühler, so entsteht *4,2,6-Methyldimethoxylpyrimidin*, $C_7H_{10}O_2N_2$ (Formel I), welches ein gelbliches, aromatisch riechendes, kristallinisch erstarrendes Öl bildet; Schmelzp. 69 bis 70°; Siedep. 213° unter 763 mm Druck. Die salzsaure Lösung der Base gibt mit Platinchlorid orangegelbe, mit Goldchlorid citronengelbe Nädelchen, mit Pikrinsäure gelbe Blättchen. *4,2,6-Methyldithiopyrimidin*, $C_5H_6N_2S_2$ (Formel II), aus Methyldichlorpyrimidin und Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung bei 100° erhalten, scheidet sich aus der alkalischen Lösung auf Zusatz von Essigsäure in Form von spitzrhombischen, gezahnten Nädelchen aus. Es löst sich leicht in Alkalien, spurenweise in heißem Alkohol und Eisessig, nicht in Wasser, Aceton und Benzol und schmilzt bei 280° noch nicht. Beim Erhitzen der Dichlorbase mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° erhält man ein

[1]) Ber. 32, 2921—2935. — [2]) Ber. 32, 1533; vergl. vorstehendes Referat.

Gemisch zweier Methylamidochlorpyrimidine vom Schmelzp. 215 bezw. 181 bis 182°. Das *4, 6, 2-Methylamidochlorpyrimidin* (Formel III) ist in Benzol unlöslich, kristallisiert aus Alkohol in farblosen Säulen vom Schmelzp. 215 bis 216°, löst sich in kochendem Wasser, leicht in verdünnter Salzsäure; die saure Lösung gibt mit Platinchlorid, Goldchlorid, Kaliumbichromat und Pikrinsäure kristallisierende Fällungen. Das *4, 2, 6-Methylamidochlorpyrimidin* (Formel IV) ist in Benzol löslich, kristallisiert aus siedendem Alkohol in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 181 bis 182°, löst sich in Salzsäure, nicht in fixen Alkalien auf und entsteht auch aus Jägers Iminomethyluracil[1]) (4-Methyl-2-amino-6-oxypyrimidin) durch Kochen mit Phosphoroxychlorid am Rückflußkühler; beim Erhitzen der Base mit Jodwasserstoffsäure vom Siedep. 127° und rotem Phosphor wird das Iminomethyluracil, $C_5H_7ON_3$, regeneriert.



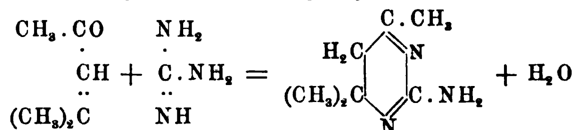
4,2-Methylamidopyrimidin, $C_5H_7N_3$, bildet sich durch Kochen des Methylamidochlorpyrimidins vom Schmelzp. 181° mit Wasser und Zinkstaub, sublimiert in langen, seideglänzenden Nadeln, löst sich in Wasser und Säuren und schmilzt bei 159 bis 160°. *4,2,6-Methylamidoanilidopyrimidin*, $C_4HN_2(CH_3)(NH_2)(NHC_6H_5)$, entsteht beim Erwärmen des Methylamidochlorpyrimidins vom Schmelzp. 181° mit Anilin im Wasserbade und kristallisiert aus kochendem Wasser oder aus wenig Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzp. 173°. *4,2,6-Methylamidothiopyrimidin*, $C_4HN_2(CH_3)(NH_2)(SH)$, entsteht aus der Base vom Schmelzp. 181° und alkoholischem Kaliumsulfhydrat bei 100°, kristallisiert aus siedendem Wasser in langen, gelben Nadeln, löst sich leicht in fixem Alkali und in Salzsäure, schwer in kochendem Alkohol und Wasser. Beim Schütteln der alkalischen Lösung der Thiobase mit Benzoylchlorid entsteht ein *Monobenzoylderivat*, $C_4H_3(CH_3)N_3 . S . CO . C_6H_5$, welches aus warmem, 50proz. Alkohol in flachen Nadeln kristallisiert und sich in heißem Aceton, Benzol und Essigester schwer löst. Das Benzoylderivat schmilzt bei 130 bis 133° und geht beim Erhitzen in einem Anilindampfbade in eine *isomere Verbindung* (citronengelbes Kristallpulver) vom Schmelzp. 189° über, welcher wahr-

[1]) Ann. Chem. 262, 365; JB. f. 1891, S. 688 ff.

scheinlich die Konstitution $[C_4H(CH_3)N_2](SH).NH.CO.C_6H_5$ zukommt. *4,6-Methylamidopyrimidin*, $C_4H_2N_2(CH_3)(NH_2)$, bildet sich bei der Reduktion des 4,6,2-Methylamidochlorpyrimidins vom Schmelzp. 215° mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor oder mit Zinkstaub und Wasser; es kristallisiert aus wenig heißem Wasser in glasglänzenden Prismen vom Schmelzp. 194 bis 195°, sublimiert in farblosen Nadeln und Blättchen; destilliert unzersetzt und löst sich ziemlich leicht in Wasser. *4,6,2-Methylamidoanilidopyrimidin*, $C_4HN_2(CH_3)(NH_2)(NH.C_6H_5)$, aus dem Methylamidochlorpyrimidin vom Schmelzp. 215° und Anilin, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen, glasglänzenden Täfelchen oder kurzen Prismen vom Schmelzp. 118 bis 119°. *4,6,2-Methylamidothiopyrimidin*, $C_4HN_2(CH_3)(NH_2)(SH)$, aus dem Methylamidochlorpyrimidin vom Schmelzp. 215° und Kaliumsulfhydrat dargestellt, kristallisiert aus kochendem Wasser in irisierenden, rhombischen Blättchen oder flachen Nadeln, schmilzt bei 280° noch nicht und löst sich sowohl in fixen Alkalien, wie in verdünnten Mineralsäuren. Das von den Verfassern durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf 4, 2, 6-Methyldichlorpyrimidin früher (l. c.) erhaltene Methyloxypyrimidin ist das *4,6-Methyloxypyrimidin*, $C_4H_2N_2(CH_3)(OH)$ (Nadeln aus Benzol, Schmelzp. 149 bis 150°), da man nach Austausch des Hydroxyls zunächst durch Chlor und dann durch die Amidogruppe zu dem oben erwähnten 4,6-Methylamidopyrimidin vom Schmelzp. 194 bis 195° gelangt. *4,6-Methylchlorpyrimidin*, $C_5H_5N_2Cl$, entsteht durch Erwärmen des jodwasserstoffsauren 4,6-Methyloxypyrimidins mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade und bildet ein farbloses Öl, das bei 173 bis 174° unter 758 mm Druck destilliert und zu einer farblosen Kristallmasse vom Schmelzp. 38 bis 39,5° erstarrt; der Körper riecht stechend, ähnlich dem Nitrobenzylchlorid und löst sich leicht in Säuren. *4,6-Methylanilidopyrimidin*, $C_{11}H_{11}N_3$, aus 4,6-Methylchlorpyrimidin und Anilin bei Wasserbadtemperatur erhalten, kristallisiert aus viel kochendem Wasser in feinen, verfilzten Nädelchen vom Schmelzp. 146°. *4,6-Methylthiopyrimidin*, $C_4H_2N_2(CH_3)(SH)$, aus 4-6-Methylchlorpyrimidin und Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung gewonnen, kristallisiert aus viel kochendem Wasser in flachen, gelblichen Nadeln bezw. rhombischen Blättern, schmilzt bei etwa 255° unter heftigem Aufschäumen und löst sich leicht in fixen Alkalien. Das entsprechende, durch Oxydation mit Jod in alkalischer Lösung gewonnene *Disulfid*, $C_5H_5N_2S.S.C_5H_5N_2$, ist in den organischen Lösungsmitteln leicht löslich und scheidet sich aus Ligroin beim Abkühlen mit Eis in kristallinischen Körnern vom Schmelzp. 105

bis 107° ab. Die jodierte Base, welche die Verfasser früher (l. c.) aus 4, 2, 6-Methyldichlorpyridin und rauchender Jodwasserstoffsäure erhielten, hat die Konstitution *4, 6-Methyljodpyrimidin*, $C_5H_5N_2J$; sie bildet ein stechend riechendes Öl, erstarrt zu Kristallen vom Schmelzpunkt etwa 20° und gibt mit Anilin das 4, 6-Methylanilidopyrimidin vom Schmelzp. 146 bis 147°. Durch Behandeln von 4-Methylpyrimidin mit rauchender Salpetersäure in der Kälte entsteht nach der Gleichung: $2C_5H_6N_2 + 2HNO_3 = 4H_2O + C_{10}H_6O_2N_6$, eine neue *Base*, welche aus heißem Wasser in farblosen, glänzenden Rhomboëdern bezw. rhombischen Täfelchen vom Schmelzp. 134° kristallisiert. Das *Nitrat*, $C_{10}H_6O_2N_6 . 2HNO_3$, bildet derbe Rhomboëder und schmilzt bei 157° unter Aufschäumen, das Chloroplatinat, $C_{10}H_6O_2N_6 . H_2PtCl_6$ (orangegelbe Nadeln), schmilzt bei 250° noch nicht. *Min.*

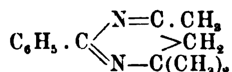
Wilhelm Traube und Rudolf Schwarz. Über die Einwirkung von Amidinen auf Mesityloxyd und Phoron [1]. — Guanidin reagiert sehr energisch mit Mesityloxyd nach der Gleichung:



Das entstehende *Anhydrodiacetonguanidin* ist ein Derivat des Pyrimidins und zwar *Trimethyl-amino-dihydropyrimidin*, $C_7H_{13}N_3$. Die neue Base kristallisiert aus heißem Wasser in weißen, glänzenden, rhombischen Tafeln vom Schmelzp. 145°, sublimiert im Vakuum in langen, fächerförmigen Nadeln und siedet bei 210° unter 10 mm Druck. Sie ist in heißem Wasser, Alkohol und Benzol sehr leicht löslich, unlöslich in Äther, absorbiert Kohlensäure aus der Luft und löst sich leicht in verdünnten Säuren. Das Oxalat schmilzt bei 238°; das Pikrat, $C_7H_{13}N_3 . C_6H_3O_7N_3$, kristallisiert aus heißem Wasser in gelben Nädelchen vom Schmelzp. 246°; das klein-kristallisierte, gelbe Platindoppelsalz, $(C_7H_{13}N_3)_2 H_2PtCl_6$, ist in heißem Wasser leicht, in Alkohol sehr schwer löslich und schmilzt bei 176 bis 177°; das Quecksilberchloriddoppelsalz bildet seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 184°. Beim Behandeln der Base mit Brom in Eisessiglösung entsteht ein *Hexabromderivat* von der Formel $C_7H_{13}N_3Br_6$, welches aus Wasser in *purpurrot* gefärbten, vierseitigen Prismen vom Schmelzp. 113° oder in langen, etwas *gelblich* gefärbten Nadeln vom Schmelzp.

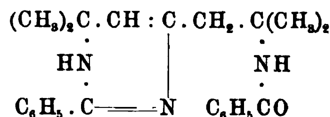
[1]) Ber. 32, 3163—3174.

137° kristallisiert. Die Analyse ergab, daß das rote und gelbe Produkt identisch sind, nur muß in ersterem noch freies Brom lose gebunden sein. Das rote Produkt ist gegen verdünnte Säuren, konzentrierte Alkalien in der Kälte beständig, nicht aber gegen konzentriertes, alkoholisches Ammoniak; in der Wärme spaltet sich Brom ab, unter Bildung des gelblichweißen Körpers vom Schmelzp. 137°. Beim Kochen des Trimethylaminodihydropyrimidins mit Essigsäureanhydrid entsteht ein *Monoacetylderivat*, welches als Platindoppelsalz, $(C_9H_{15}ON_3 . HCl)_2PtCl_4$ (sternförmig gruppierte Blättchen vom Schmelzp. 181 bis 182°), analysiert wurde. *Diacetonguanidin*, $NH_2 . C(:NH) . NH . C(CH_3)_2 . CH_2 . CO . CH_3$, bildet sich, wenn man eine absolut alkoholische Lösung von Guanidinrhodanat mit der berechneten Menge Natriumäthylat und Mesityloxyd versetzt, den Alkohol auf dem Wasserbade verdampft und den Rückstand im Ölbade auf 120° erhitzt. Die Base löst sich in heißem Wasser sehr leicht auf und scheidet sich beim Erkalten fast immer wieder als halbfeste, nicht kristallinische Masse aus. Nur einmal kristallisierte die Substanz aus wenig Wasser in Nädelchen, die bei 163° schmolzen. Das *Acetylderivat* des Diacetonguanidins, $C_9H_{17}O_2N_3$, kristallisiert aus heißem Wasser in büschelförmig angeordneten, langen Nadeln vom Schmelzp. 157°. In ganz ähnlicher Weise wie Guanidin wirkt auch freies Benzamidin auf Mesityloxyd bei Wasserbadtemperatur ein, unter Bildung eines *Trimethylphenyldihydropyrimidins (Anhydrodiacetonbenzamidins)*,



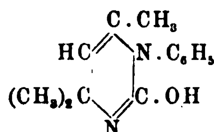
welches aus wenig Äther in kleinen Kristallaggregaten vom Schmelzp. 91° erhalten wird. Aus Methylalkohol scheidet sich die Substanz in sehr großen, zugespitzten Säulen ab; sie ist in kaltem Wasser unlöslich, in viel heißem Wasser löslich, sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und in verdünnten Säuren. Das Chlorhydrat, $C_{13}H_{16}N_2 . HCl + 2H_2O$, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in Äther unlöslich und kristallisiert aus Alkohol in Würfeln vom Schmelzp. 74°; das Platindoppelsalz, $(C_{13}H_{16}N_2 . HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, kristallisiert aus heißem, salzsäurehaltigem Wasser in rhombischen Blättchen vom Schmelzp. 193°; das Quecksilberchloriddoppelsalz, $C_{13}H_{16}N_2 . HCl . HgCl_2 + 2H_2O$, kristallisiert aus heißem, salzsäurehaltigem Wasser in breiten Nadeln vom Schmelzp. 179°; das Oxalat kristallisiert in derben Blättern vom Schmelzp. 210 bis 211°. *Anhydrotriacetondiguanidin*, $C_{11}H_{22}N_6$, entsteht durch Erwärmen von Guanidin

mit Phoron im Wasserbade, kristallisiert aus viel heißem Wasser in langen Nadeln vom Schmelzp. 174 bis 175°, ist stark basisch und nimmt aus der Luft sehr leicht Kohlensäure auf. Das Chlorhydrat, $C_{11}H_{22}N_6(HCl)_2$, kristallisiert in rhombischen Blättern oder in langen, glasglänzenden Säulen, ist in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol und Äther so gut wie unlöslich und schmilzt bei 269° unter Schwarzfärbung. Das Platindoppelsalz, $C_{11}H_{22}N_6(HCl)_2 . PtCl_4 + H_2O$, kristallisiert aus heißem, angesäuertem Wasser in gelben Blättchen und schwärzt sich bei 246°, ohne zu schmelzen. Wird ein Gemisch von Benzamidin und Phoron auf kurze Zeit ins heiße Wasserbad getaucht, so tritt sehr bald eine lebhafte Reaktion ein; es entsteht durch Anlagerung zweier Moleküle Benzamidin an die beiden doppelten Bindungen des Phorons das *Triacetondibenzamidin*, $C_6H_5.C(NH).NH.C(CH_3)_2.CH_2.CO.CH_2.C(CH_3)_2.NH.C(NH).C_6H_5$, welches aus Alkohol mittels Ligroin gefällt, eine farblose, amorphe Masse vom Schmelzp. 160° bildet und stark basischen Charakter besitzt. Das Nitrat, $C_{23}H_{30}ON_4(HNO_3)_2$, kristallisiert aus heißem Wasser in Prismen oder sechsseitigen Tafeln; beim langsamen Erkalten der Lösung scheidet sich ein Salz vom Schmelzp. 134° ab; beim nochmaligen Umkristallisieren desselben und raschem Erkalten erhält man ein Nitrat vom Schmelzp. 218°. Das Platindoppelsalz, $C_{23}H_{30}ON_4(HCl)_2 . PtCl_4 + H_2O$, kristallisiert aus heißem Wasser in vierkantigen, dünnen Blättchen, die bei 263 bis 265° unter Schwarzfärbung und Zersetzung schmelzen. Das Quecksilberchloriddoppelsalz schmilzt nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser bei 269°. Wird ein Gemisch molekularer Mengen von Phoron und Benzamidin auf 160 bis 170° erhitzt, so entsteht ein neuer Körper von der Formel $C_{23}H_{27}ON_3$, welcher aus Alkohol in vierseitigen Prismen vom Schmelzp. 212° kristallisiert, in kaltem Wasser fast unlöslich, in warmem Wasser etwas löslich ist und sich in sehr kleiner Menge auch bei der Darstellung des Triacetondibenzamidins bildet. Der Körper kann als *Benzoylaminoisobutyldimethylphenyldihydropyrimidin*,



bezeichnet werden. Die Base liefert ein Chlorhydrat, $C_{23}H_{27}ON_3 . HCl + H_2O$, welches aus heißem Wasser in schönen, sechsseitigen Prismen vom Schmelzp. 165° kristallisiert. *Min.*

Wilhelm Traube und Max Schall. Über Harnstoff- und Guanidinderivate des Diacetonamins [1]). — Nach den Versuchen von Traube und Lorenz [2]) lassen sich die aus dem Diacetonamin leicht zu erhaltenden cyklischen Thioharnstoffe nicht entschwefeln und in die entsprechenden Oxypyrimidine überführen. Man kann diese letzteren jedoch leicht gewinnen, wenn man von den Diacetonthiocarbamiden, d. h. den direkten Anlagerungsprodukten der Senföle an das Diacetonamin, ausgeht. Durch Behandeln einer alkoholischen Lösung des *Diacetonphenylthioharnstoffs* mit gelbem Quecksilberoxyd entsteht langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen der ölige *Diacetonphenylharnstoff*, $C_6H_5.NH.CO.NH.C(CH_3)_2.CH_2.CO.CH_3$, welcher beim Erwärmen mit Eisessig in das *Trimethylphenyldihydrooxypyrimidin (Anhydrodiacetonphenylharnstoff)*:

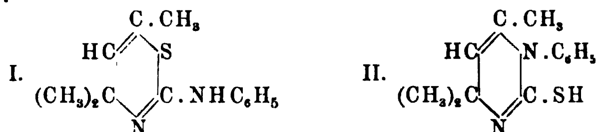


übergeht. Dieses Pyrimidinderivat kristallisiert aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 161°, ist in Wasser wenig löslich und löst sich in konzentrierten, nicht aber in verdünnten Mineralsäuren leicht. Nimmt man die Entschwefelung des Diacetonphenylthioharnstoffs durch Quecksilberoxyd bei Gegenwart von alkoholischem Ammoniak vor, so erhält man das *Anhydrodiacetonphenylguanidin* oder *Trimethylphenylamidodihydropyrimidin*, $C_{13}H_{17}N_3$, welches nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 161° schmilzt. Das Platindoppelsalz, $(C_{13}H_{17}N_3.HCl)_2PtCl_4$, bildet schöne Kristalle. Der aus Diacetonamin und Tolylsenföl dargestellte *Diacetontolylthioharnstoff*, $C_{14}H_{20}ON_2S$, schmilzt bei 167°. Behandelt man denselben in alkoholischer Lösung mit Quecksilberoxyd, so entsteht zunächst ein nicht kristallisierender Körper, der durch Eisessig in den *Anhydrodiacetontolylharnstoff*, $C_{14}H_{18}ON_2$, verwandelt wird. Dieser ist unlöslich in kaltem, leichter löslich in heißem Wasser und sehr leicht in Alkohol; aus verdünntem Alkohol erhält man ihn in Gestalt nadelförmiger Kristalle vom Schmelzp. 151°. *Min.*

Wilhelm Traube und H. Lorenz. Über Harnstoff- und Thioharnstoffderivate des Diacetonamins [3]). — Wie Traube früher [4]) gezeigt hat, verbindet sich Phenylsenföl mit Diacetonamin zu dem

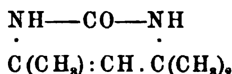
[1]) Ber. 32, 3174—3176. — [2]) Vergl. das folgende Referat. — [3]) Ber. 32, 3156—3163. — [4]) Ber. 27, 277; JB. f. 1894, S. 1193.

Diacetonphenylthioharnstoff, $HS.C(NHC_6H_5):N.C(CH_3)_2.CH_2.CO.CH_3$, der seinerseits beim Behandeln mit Mineralsäuren 1 Mol. Wasser abspaltet und in den Anhydrodiacetonphenylthioharnstoff übergeht. Für letzteren Körper waren die zwei folgenden Formeln möglich:



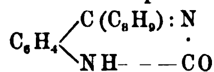
Die neuen, bei der weiteren Untersuchung der Anhydroverbindung von den Verfassern beobachteten Tatsachen lassen sich gut nur unter Zugrundelegung der zweiten Formel erklären, nach der die Anhydroverbindung als Mercaptan eines hydrierten Pyrimidins anzusehen ist. Der Diacetonphenylthioharnstoff liefert ein *Oxim*, $C_{13}H_{19}ON_3S$ (Kristalle aus Alkohol), vom Schmelzp. 152 bis 153° und ein *Phenylhydrazon*, $C_{19}H_{24}N_4S$ (farblose Kristalle aus Alkohol), vom Schmelzp. 169°. Der *Anhydrodiacetonphenylthioharnstoff (Trimethylphenyldihydropyrimidylmercaptan)*, $C_{13}H_{16}N_2S$, gibt ein hellgraues, kristallinisches, in Alkohol und in Wasser kaum lösliches Silbersalz, $C_{13}H_{15}N_2SAg$. Mit Jodmethyl entsteht in alkoholischer Lösung ein Additionsprodukt; beim Eindampfen des Lösungsmittels hinterbleibt das Jodhydrat einer Base, die als *Trimethylphenyldihydropyrimidylmethylsulfid* bezeichnet werden kann; das Jodhydrat, $C_{14}H_{19}N_2SJ$, ist in Alkohol leicht löslich und scheidet sich aus heißem Wasser in glänzenden Kristallen ab, die an der Luft sich gelb färben. *Diacetonallylthioharnstoff*, $C_{10}H_{18}ON_2S$, aus Diacetonamin und Allylsenföl, ist schwer löslich in Äther, Wasser und kaltem Alkohol und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus letzterem bei 138°. Das *Phenylhydrazon*, $C_{16}H_{24}N_4S$, schmilzt bei 122°. Durch Behandeln mit sehr verdünnter Schwefelsäure erhält man aus dem Allylthioharnstoff das entsprechende *Pyrimidinderivat*, $C_{10}H_{16}N_2S$, welches aus Alkohol in glänzenden Kristallen vom Schmelzp. 130° erhalten wird und ein Silbersalz, $C_{10}H_{15}N_2SAg$, liefert. Durch Behandeln des Mercaptans mit Jodmethyl in alkoholischer Lösung bildet sich das Jodhydrat des Methylsulfids. Das freie *Trimethylallyldihydropyrimidylmethylsulfid*, $C_{11}H_{18}N_2S$, entsteht durch kurzes Kochen des Mercaptans mit Jodmethyl und Natriumäthylat, bildet ein Öl von stark basischen Eigenschaften, siedet bei 159° unter 58 mm Druck und gibt ein Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{18}N_2S.HCl)_2PtCl_4$, das sich aus Alkohol in orangegelben Kristallen abscheidet. — Der aus dem cyansauren Diacetonamin

entstehende *Anhydrodiacetonharnstoff*[1]), welchem sehr wahrscheinlich die Formel



zukommt, gibt beim Behandeln mit einem Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure unter Kühlung ein *Trinitroderivat*, $C_7H_9ON_2(NO_2)_3$, welches aus Methylalkohol in fast farblosen, seideglänzenden Nadeln kristallisiert, von kochendem Wasser zersetzt wird und sich in Alkalien und Ammoniak mit gelber Farbe auflöst. Das Baryumsalz, $C_7H_7N_2O(NO_2)_3Ba + 3H_2O$, ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in heißem; getrocknet stellt das Salz voluminöse, feurig rotgelbe Nadeln dar, die beim Erhitzen heftig explodieren. Das Silbersalz bildet braune Kristalle und ist sehr explosiv. Durch Kochen des Trinitroderivates mit Wasser am Rückflußkühler entsteht unter Gasentwickelung eine *Säure*, $C_6H_9O_4N_3$, welche aus heißem Wasser in farblosen Prismen vom Schmelzp. 214° kristallisiert und ein schwer lösliches Baryumsalz, $(C_6H_8O_4N_3)_2Ba + 2H_2O$, liefert. *Min.*

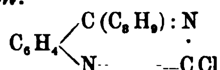
Alexander Drawert. Über einige Verbindungen der Chinazolinreihe[2]). — Verfasser hat nach der Methode von S. Gabriel und R. Stelzner[3]) einige neue Chinazolinderivate dargestellt. Behandelt man die m-Xylolphtaloylsäure, $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.C_6H_4.COOH$, mit Benzol und Phosphorpentachlorid und leitet in die Reaktionsmasse unter Kühlung Ammoniak ein, so bildet sich das *m-Xylolphtaloylsäureamid*, $(CH_3)_2C_6H_3.CO.C_6H_4.CO.NH_2$, welches aus Toluol in schwach braunen Tafeln vom Schmelzp. 152 bis 153° kristallisiert und durch Behandeln mit alkalischer Bromlösung in das *2,4-Dimethyl-o-aminobenzophenon*, $NH_2.C_6H_4.CO.C_6H_3(CH_3)_2$, übergeht. Das Keton kristallisiert aus Alkohol in gelben Tafeln vom Schmelzp. 89° und ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich. Das Chlorhydrat, $C_{15}H_{15}ON.HCl$, bildet derbe, weiße Kristalle und schmilzt bei 170° unter Zersetzung. Das Pikrat kristallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 100 bis 101°. Die *Benzoylverbindung*, $C_{15}H_{14}ON.CO.C_6H_5$, schießt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 124° an. *4-Xylylchinazolon:*



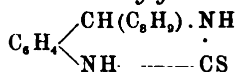
bildet sich durch Erhitzen des Aminoketons mit Harnstoff auf 175 bis 195°, kristallisiert aus siedendem Alkohol in weißen

[1]) Ber. 27, 277; JB. f. 1894, S. 1193. — [2]) Ber. 32, 1259—1266. — [3]) Ber. 29, 1313; JB. f. 1896, S. 1836.

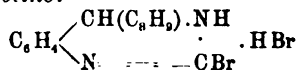
Nadeln vom Schmelzp. 260 bis 261° und löst sich leicht in verdünnter Salzsäure und in fixen Alkalien. Das Chlorhydrat, $C_{16}H_{14}ON_2.HCl$, bildet rotgelbe Nadeln, das Sulfat, $(C_{16}H_{14}ON_2)_2H_2SO_4$, orangefarbene Nadeln vom Schmelzp. 261° unter Zersetzung, das Bichromat, $(C_{16}H_{14}ON_2)_2H_2Cr_2O_7$, ist orangegelb, das Pikrat kristallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 214°. *2-Chlor-4-xylylchinazolin:*



entsteht durch Kochen des obigen Chinazolons mit einem Gemisch von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid am Rückflußkühler; es kristallisiert aus heißem Äther in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 126° und löst sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln. Durch Reduktion des 2,4-Dimethyl-o-aminobenzophenons mit Natriumamalgam bildet sich das *2,4-Dimethyl-o-aminobenzhydrol*, $NH_2.C_6H_4.CH(OH).C_6H_3(CH_3)_2$, welches aus 70proz. Alkohol in weißen Prismen vom Schmelzp. 103° kristallisiert und in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Das *Acetylderivat* des Hydrols, $C_{17}H_{19}O_2N$, schießt aus Alkohol in weißen Nadeln vom Schmelzp. 165° an. Durch Kondensation des Hydrols mit Harnstoff bei 165 bis 175° entsteht das *4-Xylyltetrahydro-2-ketochinazolin*, $C_{16}H_{16}ON_2$, welches aus Alkohol in weißen Säulen vom Schmelzp. 200° kristallisiert und ein Acetat, $C_{18}H_{20}O_3N_2$ (Nadeln), vom Schmelzp. 118 bis 119° und ein Pikrat (gelbe Nadeln) vom Schmelzp. 160° liefert. *4-Xylyltetrahydro-2-thiochinazolin:*

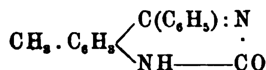


bildet sich durch Einwirkung von Rhodanwasserstoff auf das Hydrol, löst sich leicht in Eisessig, schwer in Alkohol, kristallisiert in feinen Nadelbüscheln, bezw. in rhombischen Tafeln und schmilzt bei 222 bis 223°. Durch Behandeln des Thiochinazolins mit Brom und Eisessig entsteht das *Bromhydrat des 4-Xylyldihydro-2-bromchinazolins:*

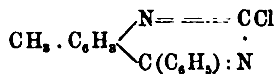


welches rhombische, gelbliche Blättchen bildet und bei 232 bis 233° unter Zersetzung schmilzt. Das freie *4-Xylyldihydro-2-bromchinazolin*, $C_{16}H_{15}N_2Br$, schießt aus Alkohol in Kristallen vom Schmelzp. 170 bis 171° an und geht durch Kochen mit Sodalösung in das oben beschriebene 4-Xylyltetrahydro-2-ketochinazolin, $C_{16}H_{16}ON_2$, vom Schmelzp. 200° über. ***Mis.***

Gottfried Hanschke. Über einige Chinazolinverbindungen[1]). — Beim Erhitzen von Phtal-p-toluid[2]) mit Benzoylchlorid und etwas geschmolzenem Zinkchlorid auf 170 bis 180° bildet sich als Hauptprodukt das *Phtal-o-benzo-p-toluid*, $C_6H_5 . CO . C_6H_3(CH_3) . N : C_8H_4O_2$, welches durch wiederholtes Umkristallisieren aus siedendem Benzol gereinigt wird und seideglänzende, wenig gefärbte, derbe Nadeln vom Schmelzp. 198 bis 202° bildet. Der Körper spaltet beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure und Eisessig im Rohr auf 160° Phtalsäure ab und geht in das *2-Amino-5-methylbenzophenon*, $C_6H_5 . \overset{(1)}{CO} . C_6H_3(\overset{(2)}{N}H_2)(\overset{(5)}{C}H_3)$, über. Dieses Keton ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Aceton, Eisessig und Ligroin, kristallisiert in gelben Nadeln oder länglichen, sechsseitigen Tafeln und schmilzt bei 64°. Das Chlorhydrat, $C_{14}H_{13}ON . HCl$, bildet weiße Nadeln vom Schmelzp. 179 bis 180° (unter Zersetzung), das Pikrat gelbe Prismen (aus Alkohol) vom Schmelzp. 145°. Das *Benzoylderivat*, $C_{21}H_{17}O_2N$, schießt aus Alkohol in Würfeln bezw. feinen Nadeln vom Schmelzp. 114 bis 116° an. *6-Methyl-4-phenyl-2-ketodihydrochinazolin*:



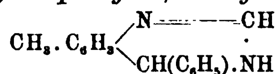
bildet sich beim Erhitzen des Aminomethylbenzophenons mit Harnstoff auf 180 bis 190°, ist unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig, löst sich in verdünnten Alkalien und Säuren und kristallisiert aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmelzp. 283 bis 285°. Das Chlorhydrat, $C_{15}H_{12}ON_2 . HCl$, bildet gelbe Nadeln und wird durch Wasser dissoziiert; das Nitrat tritt in gelben, glänzenden Nadeln auf; das Bichromat, $(C_{15}H_{12}ON_2)_2H_2Cr_2O_7$, kristallisiert in orangefarbenen, langen Nadeln bezw. Blättchen. Die *Benzoylverbindung*, $C_{22}H_{16}O_2N_2$, kristallisiert aus Alkohol in flachen Nadeln oder rautenförmigen Tafeln vom Schmelzp. 121 bis 122°. *6-Methyl-4-phenyl-2-chlorchinazolin*:



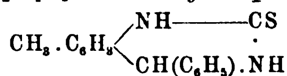
entsteht durch Kochen des obigen Chinazolons mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid am Rückflußkühler und kristallisiert aus Alkohol in farblosen, feinen Nadeln vom Schmelzp.

[1]) Ber. 32, 2021—2030. — [2]) Vergl. E. Fröhlich, Ber. 17, 2679; JB. f. 1884, S. 725.

140 bis 141°; es löst sich in Säuren und fällt durch Wasser wieder aus. *6-Methyl-4-phenyl-3,4-dihydrochinazolin:*



entsteht durch Kochen der Chlorverbindung mit Jodwasserstoffsäure vom Siedep. 127° und rotem Phosphor, scheidet sich aus Alkohol in derben Kristallen vom Schmelzp. 186 bis 188° aus, ist schwer löslich in Wasser und schmeckt bitter. Das Chlorhydrat, $C_{15}H_{14}N_2 . HCl$, schmilzt bei 240°, das Nitrat bei 186° unter Aufschäumen, das Pikrat bei 173 bis 175°; das Bichromat fällt als gelbes Pulver aus; das Ferrocyanat bildet farblose Kristalle. Das *Benzoylderivat*, $C_{22}H_{18}ON_2$, kristallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzp. 185 bis 186°. *5-Methyl-2-aminobenzhydrol*, $C_6H_5 . CH(OH) . C_6H_3(CH_3) . NH_2$, entsteht durch Reduktion des Methylaminobenzophenons mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung und bildet weiße, undeutliche Kristalle (aus verdünntem Alkohol) vom Schmelzp. 82 bis 84°. *6-Methyl-4-phenyl-2-ketotetrahydrochinazolin*, $C_{15}H_{14}ON_2$, wird durch Kondensation des Methylaminobenzhydrols mit Harnstoff erhalten, kristallisiert aus Alkohol in rechteckigen Blättchen vom Schmelzp. 206 bis 207° und gibt ein kristallinisches Acetat, $C_{15}H_{14}ON_2 . C_2H_4O_2$. *6-Methyl-4-phenyl-2-thiotetrahydrochinazolin:*

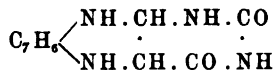


entsteht durch Erwärmen des Methylaminobenzhydrols mit Rhodanwasserstoffsäure auf dem Wasserbade, schießt aus heißem Eisessig in derben Kristallen an, schmilzt bei 265 bis 270° unter Gasentwickelung und ist in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer, in Eisessig leichter löslich. Durch Einwirkung von Brom auf den Thiokörper entsteht das *bromwasserstoffsaure 6-Methyl-4-phenyl-2-bromdihydrochinazolin*, $C_{15}H_{13}N_2Br . HBr$, welches große Rhomboëder bildet, gegen 255° schmilzt und sich leicht in Alkohol, schwerer in Eisessig löst. Die freie Brombase kristallisiert aus Alkohol in feinen Prismen vom Schmelzp. 155°. Durch Kochen der alkoholischen Lösung des Bromhydrats mit Natriumcarbonat entsteht das oben erwähnte, aus dem Hydrol mit Harnstoff erhaltene 6-Methyl-4-phenyl-2-ketotetrahydrochinazolin, $C_{15}H_{14}ON_2$, vom Schmelzp. 207°, welches ein Chlorhydrat, $C_{15}H_{14}ON_2 . HCl$ (große Nadeln), und ein Pikrat (gelbe Nadeln) vom Schmelzp. 157 bis 158° liefert. Die Reduktion des bromwasserstoffsauren Methylphenylbromdihydrochinazolins mit rotem Phosphor und Jodwasserstoffsäure vom Siedep. 127° im Rohr bei 180 bis 190° führte zu

dem oben erwähnten 6-Methyl-4-phenyldihydrochinazolin, $C_{15}H_{14}N_2$, vom Schmelzp. 186 bis 188°. *5-Amino-2-methylbenzophenon (?)*, $C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3)^{(2)}.NH_2^{(5)}$(?). Die Phtalylverbindung dieses Ketons bildet sich als Nebenprodukt bei der Einwirkung des Benzoylchlorids auf Phtal-p-toluid. Das freie Amidoketon wurde als gelbliches, nicht kristallisierendes Öl gefällt. Es gibt ein Sulfat, $(C_{14}H_{13}ON)_2H_2SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$, welches weiße Nadeln bildet und im wasserfreien Zustande bei 147 bis 149° schmilzt. Das *Benzoylderivat* des 5-Amino-2-methylbenzophenons, $C_{21}H_{17}O_2N$, kristallisiert aus Alkohol in weißen Nadeln vom Schmelzp. 136 bis 138°. *Min.*

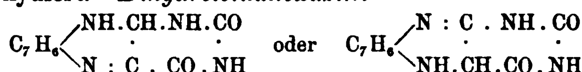
Victor Kulisch. Über die Darstellung des 3-n-Phenyldihydrochinazolins (Orexins)[1]. — Nach den Untersuchungen des Verfassers lassen sich das *Chinazolin*, sowie seine im Miazinringe alkylierten Homologen durch Kondensation von o-Amidobenzaldehyd mit Formamid bezw. den höheren Säureamiden erhalten. Das unter dem Namen „Orexin" als Heilmittel im Handel vorkommende *3-n-Phenyldihydrochinazolin*, $C_{14}H_{12}N_2$, erhielt Verfasser durch etwa einstündiges Erhitzen molekularer Mengen o-Amidobenzoësäure und Formanilid im geschlossenen Rohre auf 120 bis 130°. Das hierbei entstehende Reaktionsprodukt $C_{14}H_{10}N_2O$, welches sich aus ätherischer Lösung in schwach gelblich gefärbten, bei 139° schmelzenden, rhombischen Kriställchen ausschied und sich als völlig identisch mit dem von Paal und Busch[2]) gewonnenen 3-n-Phenyl-4-ketochinazolin erwies, gab bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in alkalischer Lösung neben dem bei 117° schmelzenden *3-n-Phenyltetrahydrochinazolin* das *Orexin*, $C_{14}H_{12}N_2$, in Gestalt von glänzenden, tafelförmigen, bei 94 bis 96° schmelzenden Kriställchen. Das *salzsaure Salz des Orexins*, $C_{14}H_{12}N_2 . HCl$, schmilzt bei 220 bis 221° und das *Platindoppelsalz*, $(C_{14}H_{12}N_2 . HCl)_2 . PtCl_4$, bildet gelbe, feine, bei 208° schmelzende Nadeln. *Wt.*

O. Kühling. Über die Reduktion des Tolualloxazins[3]). — Durch Behandeln des Tolualloxazins[4]) mit rauchender Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von gelbem Phosphor entsteht ein Hydroderivat, das Verfasser für ein *Tetrahydrotolualloxazin* von der Formel:



[1]) Zeitschr. österr. Apoth.-Ver. 37, 138—141; Ref. Chem. Centr. 70, I, 847. — [2]) Ber. 22, 2683; JB. f. 1889, S. 1069 ff. — [3]) Ber. 32, 1650—1653. — [4]) Ber. 24, 2365; JB. f. 1891, S. 739 ff.

ansieht. Der neue Körper wird aus der wässerigen Lösung des Chlorhydrats, $C_{11}H_{12}O_2N_4.HCl$ (gelbe Nadeln), auf Zusatz von Ammoniak als rötliches, mikrokristallinisches Pulver erhalten. Er schmilzt oberhalb 300°, ist in Wasser, Alkohol, Äther und Aceton fast unlöslich, löst sich leicht in starken Säuren, in ätzenden und kohlensauren Alkalien und in viel Ammoniak. Die alkalische Lösung scheidet auf Zusatz von konzentrierter Alkalilauge ein weißes, kristallinisches Salz ab; das gelbe, gelatinöse Silbersalz schwärzt sich rasch. Durch Behandeln mit salpetriger Säure oder Salpetersäure wird die Tetrahydroverbindung leicht zum Tolualloxazin oxydiert. *Dihydrotolualloxazin:*



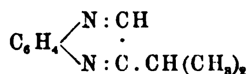
scheidet sich in Form feiner, gelber, zu Büscheln vereinigte Nadeln ab, wenn man die wässerig salzsaure Lösung des Tetrahydrotolualloxazins mit Platinchlorid versetzt. Es löst sich in heißem Wasser, schmilzt etwas oberhalb 300° unter Zersetzung, ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und wird von Äther, Aceton und Benzol nicht aufgenommen. Die schwach gelblich gefärbte, wässerige Lösung zeigt bläuliche Fluorescenz. Das Dihydroprodukt ist in Ammoniak, ätzenden und kohlensauren Alkalien leicht löslich, in Mineralsäuren unlöslich. Die alkalischen Lösungen sind gelb gefärbt und zeigen grünlichblaue Fluorescenz. Durch weitere Oxydation mit Salpetersäure wird der Körper in Tolualloxazin verwandelt. *Min.*

Berthelot. Untersuchungen über die Diamine. Diäthylendiamin (Piperazin)[1]). — Das *Piperazinhydrat* $C_4H_{10}N_2 + 6H_2O$ kristallisiert gut und schmilzt bei 44°. Bei der Destillation desselben geht zunächst fast reines Wasser über, dann mit dem Wasser immer mehr Base. Bei 120° destilliert eine gesättigte, in der Vorlage kristallisierende Lösung des Hydrates, zwischen 125 und 130° das Hydrat selbst und über 135° eine kleine Menge wasserfreies Piperazin. Aus der Lösungswärme der verschiedenen Fraktionen ist zu schließen, daß die Verbindung mit $6H_2O$ das einzige beständige Hydrat ist. Die molekulare Lösungswärme des Hydrates beträgt — 9,15 Cal., die des Anhydrides + 5,16 Cal.; daraus folgt: $C_6H_{10}N_2$ krist. + 6 H_2O flüssig entwickelt + 14,31 Cal. Die molekulare Verbrennungswärme des kristallisierten, wasserfreien Piperazins beträgt 705,6 Cal., seine Bildungswärme + 16,6 Cal. Letztere ist um 7,8 Cal. größer als die Bildungswärme des Äthylen-

[1]) Compt. rend. 129, 687—694, 743—744.

diamins. Beide Verbindungen unterscheiden sich aber in ihrer empirischen Zusammensetzung durch $C_2 + H_2$, und dieser Zuwachs ist in anderen Fällen mit einer erheblichen Wärmeabsorption verknüpft; beispielsweise werden beim Übergang von Sumpfgas in Propylen 28,3 Cal. absorbiert. In diesen Fällen entstehen eben ungesättigte Verbindungen, während das Piperazin als gesättigte, cyklische Verbindung zu betrachten ist. Die Vereinigung eines Moleküls Piperazin mit dem ersten Molekül Chlorwasserstoff in verdünnter Lösung entwickelt 10,36, mit dem zweiten Molekül 7,05 Cal. Das Piperazin ist also eine schwächere Base als das Äthylendiamin; auch wird es durch Kali oder Natron aus seinem Salz fast vollständig verdrängt. Das *Piperazinchlorhydrat*, $C_4H_{10}N_2$, 2 HCl, H_2O, hat die Lösungswärme — 6,0 Cal., das wasserfreie Salz — 4,09 Cal., woraus für die Bindung von 1 Mol. flüssigem Wasser 1,91 Cal. folgt. Für die Entstehung von 1 Mol. wasserfreiem Salz aus fester Base und Chlorwasserstoffgas ergeben sich + 61,4 Cal., auf 1 Mol. Chlorwasserstoff entfallen 30,7 Cal., d. i. weniger als bei der Vereinigung von HCl mit NH_3, jedoch mehr als bei der Bildung von Anilinchlorhydrat frei werden. *O. H.*

M. Conrad und K. Hock. Über die Einwirkung von o-Phenylendiamin auf Bromdimethylacetessigester [1]). — Durch Erwärmen von o-Phenylendiamin mit Bromdimethylacetessigester in methylalkoholischer Lösung im Wasserbade am Rückflußkühler entsteht ein öliger Körper, aus welchem man durch Erhitzen mit Salzsäure das *Isopropylchinoxalin:*



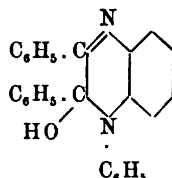
erhält. Die Base bildet ein farbloses, mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl von scharfem Geschmack und pfefferminzartigem Geruch; sie siedet glatt bei 269 bis 270°, löst sich wenig in Wasser, leicht in Äther, Alkohol und Benzol und gibt mit Bromwasser ein kristallinisches Perbromid. *Isopropyltetrahydrochinoxalin*, $C_{11}H_{16}N_2$, entsteht durch Reduktion des Isopropylchinoxalins mit Natrium und Alkohol und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei 75°. Es löst sich leicht in Alkohol, Äther und Essigäther, wenig in heißem, fast gar nicht in kaltem Wasser. Mit Eisenchlorid entsteht eine Blaufärbung, die auf Zusatz von Salzsäure in Grün umschlägt. *Min.*

F. Kehrmann und M. Woulfson. Über die Konstitution der Azoniumverbindung aus Benzil und o-Aminodiphenylamin [2]). —

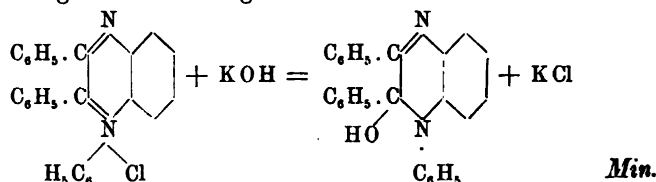
---

[1]) Ber. 32, 1208—1210. — [2]) Daselbst, S. 1042—1045; vergl. auch JB. f. 1898, S. 2477.

Der aus Benzil und o-Aminodiphenylaminchlorhydrat früher[1]) dargestellten Base kommt, wie die neuen Versuche der Verfasser zeigen, die Konstitutionsformel:

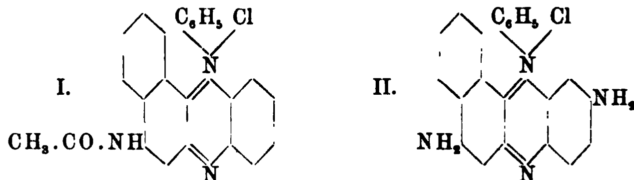


zu. Durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat gibt die Base ein *Acetylderivat*, $C_{23}H_{22}O_2N_2$, welches aus Benzol in großen, fast farblosen Tafeln kristallisiert. Die Kristalle enthalten Kristallbenzol und zerfallen beim Liegen an der Luft langsam. In siedendem Alkohol und Benzol löst sich die Substanz mit gelber Farbe und starker, hellgrüner Fluorescenz. Aus alkoholischer Lösung erhält man bisweilen intensiv citronengelbe Kristallkörner, bisweilen, besonders in der Hitze, fast farblose Kristalle. Die von Hantzsch aus der Bestimmung der Leitfähigkeit gefolgerte Wanderung des Hydroxyls vom Azoniumstickstoff an ein Kohlenstoffatom des Kernes ist durch die folgende Gleichung auszudrücken:



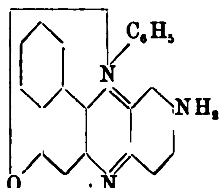
Min.

F. Kehrmann und Walther Aebi. Über die Einwirkung von Aminen auf die Salze des 9-Acetaminophenylisonaphtophenazoniums[2]). — Wie die Verfasser festgestellt haben, wirken Aminbasen auf das Chlorid des 9-Acetaminophenylisonaphtophenazoniums (Formel I) mit Leichtigkeit ein, indem die Stelle 3 substituiert wird. Mit Ammoniak erhält man das 9-Acetamino-3-aminophenylisonaphtophenazonium, welches durch Verseifen das entsprechende Diamin der Formel II liefert:



[1]) Ber. 24, 1240; JB. f. 1891, S. 928. — [2]) Ber. 32, 932—938.

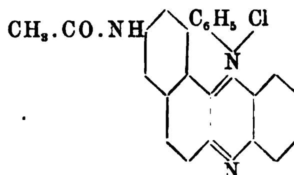
Die in 9 befindliche Aminogruppe dieses Diamins wird durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren durch Hydroxyl ersetzt unter Bildung von Salzen des 9-Oxy-3-aminophenylisonaphtophenazoniums. In freiem Zustande verwandelt sich die Oxyverbindung in ein rosindonartiges Anhydrid von der Formel:



Diesem Anhydrid, sowie seinen mittels anderer Amine erhaltenen Analogen kommt ein sechsgliedriger Ring und eine blaugrüne bis rein grüne Farbe zu. Mit Rücksicht auf ihre Eigenschaften und die Analogie mit den Rosindonen werden diese Anhydride als *Prasindone* bezeichnet. Das durch Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorür des 9-Acetaminophenylisonaphtophenazoniums erhaltene *Chlorid des 9-Acetamino-3-aminophenylisonaphtophenazoniums*, $C_{24}H_{19}ON_4Cl + H_2O$, bildet metallglänzende, rotviolette Nädelchen und löst sich gut in Wasser und Alkohol. Die alkoholische Lösung zeigt rote Fluorescenz. Das Platindoppelsalz, $(C_{24}H_{19}ON_4Cl)_2PtCl_4$, bildet feine, dunkel braunrote Nädelchen; das Nitrat bildet in kaltem Wasser kaum lösliche, rotviolette Nädelchen. Durch Verseifung des acetylierten Chlorids mittels Schwefelsäure erhält man das *Chlorid des 3,9-Diaminophenylisonaphtophenazoniums*, $C_{22}H_{17}N_4Cl + H_2O$, welches aus siedendem, salzsäurehaltigem Wasser in grünblauen, stahlglänzenden Nadeln kristallisiert, und sich in siedendem Wasser und in Alkohol mit grünblauer Farbe leicht löst. Die grüne Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird auf Zusatz von Wasser fuchsinrot. Das Platindoppelsalz, $(C_{22}H_{17}N_4)_2PtCl_6$, ist ein stahlglänzendes, fast schwarzes Kristallpulver. Kocht man die mit verdünnter Schwefelsäure versetzte wässerige Lösung des Diamins, so scheidet sich das Sulfat des 9-Oxy-3-aminophenylisonaphtophenazoniums in Form dunkelblauer Nadeln mit violettem Metallglanz aus. Das Salz ist in Wasser leicht löslich; auf Zusatz von Ammoniak fällt die Base (Aminoprasindon) in Gestalt lebhaft flimmernder, blaugrüner Nadeln aus. Aus dem 9-Acetaminophenylisonaphtophenazoniumchlorid und Dimethylamin erhält man das *Chlorid des 9-Acetamino-3-dimethylaminophenylisonaphtophenazoniums*, $C_{26}H_{23}ON_4Cl + H_2O$, welches blaue Nädelchen bildet und in Wasser und Alkohol mit blauer

Farbe leicht löslich ist. Das Nitrat, $C_{26}H_{23}ON_4.NO_3 + H_2O$, kristallisiert in glänzenden, blauen Nädelchen; das Platindoppelsalz bildet feine, blaue Nadeln; das Golddoppelsalz bildet dunkelblaue, kristallinische Flocken. Durch Erhitzen des Chlorids, $C_{26}H_{23}ON_4Cl$, mit verdünnter Schwefelsäure auf dem siedenden Wasserbade entsteht das Sulfat des 3-Dimethylaminonaphtoprasindons, welches dunkel grünblaue, kupferglänzende Nadeln bildet und sich in Wasser mit blaugrüner Farbe löst. Das freie *3-Dimethylaminonaphtoprasindon*, $C_{24}H_{19}ON_3$, bildet feine, flimmernde, hellgrüne Nädelchen, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, löslicher in heißem Wasser und in Alkohol mit grüner Farbe; die olivengrüne Lösung in englischer Schwefelsäure wird auf Wasserzusatz blaugrün. — Aus Anilin und 9-Acetaminophenylisonaphtophenazoniumchlorid in alkoholischer Lösung entsteht das *Chlorid des 3-Anilino-9-acetaminophenylisonaphtophenazoniums*, $C_{30}H_{23}ON_4Cl$, welches kupferglänzende Täfelchen bildet, in kaltem Wasser fast unlöslich, in Alkohol löslich ist; englische Schwefelsäure löst mit gelblichgrüner, auf Wasserzusatz in Blau übergehender Farbe. Die *Base*, $C_{30}H_{22}ON_4$, bildet feine, dunkelblaue, in Wasser fast unlösliche Nädelchen, das Nitrat, $C_{30}H_{23}ON_4.NO_3$, feine, blaue, in Wasser fast unlösliche Nadeln, das Platindoppelsalz, $(C_{30}H_{23}ON_4)_2PtCl_6$, dunkelblaue, mikroskopische Kristalle; das Golddoppelsalz, $C_{30}H_{23}ON_4.AuCl_4$, gleicht dem Platinsalz. *Min.*

F. Kehrmann und M. Ravinson. Über das siebente Isomere des Rosindulins[1]. — Das 6-Acetamino-1,2-Naphtochinon[2] kondensiert sich mit dem Chlorhydrat des Phenyl-o-phenylendiamins in alkoholischer Suspension bei Gegenwart von Salzsäure unter Bildung des *Acetylderivates des 7-Aminophenylisonaphtophenazoniumchlorids*:

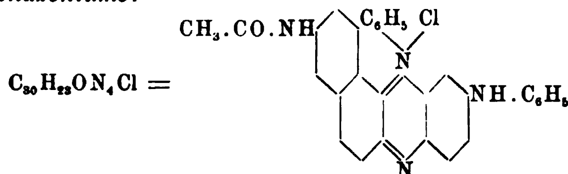


welches orangegelbe, grünmetallisch glänzende Kristallkörner bildet. Es löst sich in Wasser leicht, in heißem Alkohol ziemlich gut mit orangeroter Farbe und gelber Fluorescenz, in englischer Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe. Das Platindoppelsalz, $(C_{24}H_{18}ON_3)_2PtCl_6$, bildet ein ziegelrotes, kristallinisches Pulver;

---

[1]) Ber. 32, 927—932. — [2]) Ber. 31, 2413; JB. f. 1898, S. 2023 ff.

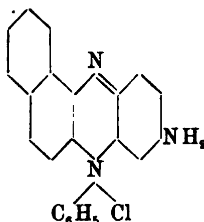
das Bichromat, $(C_{24}H_{18}ON_3)_2Cr_2O_7$, stellt flimmernde, braunrote Blättchen dar. *Salze des 7-Aminophenylisonaphtophenazoniums (Isorosindulin Nr. 7).* Das Chlorid, $C_{22}H_{16}N_3Cl$, entsteht durch Erwärmen des acetylierten Chlorids mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade und scheidet sich aus schwach salzsaurem Wasser in kupferglänzenden, dunkelvioletten, blätterigen Kristallen ab, welche in Wasser und Alkohol mit violetter Farbe leicht löslich sind. Diese Lösungen zeigen keine Fluorescenz. Die braunrote Lösung in englischer Schwefelsäure geht durch Verdünnen mit Wasser über Orangegelb in Violett über. Das Platindoppelsalz, $(C_{22}H_{16}N_3)_2PtCl_6$, bildet einen violetten, metallglänzenden Niederschlag. Durch Entfernung der Aminogruppe wurde aus dem Chlorid, $C_{22}H_{16}N_3Cl$, das Phenylisonaphtophenazonium erhalten, womit bewiesen ist, daß dem acetylierten Chlorid die oben angegebene Formel zukommt und daß das als Ausgangsmaterial angewandte Acetaminonaphtochinon ein Derivat des 1,2-Naphtochinons ist. Durch Einwirkung von Anilin auf die alkoholische Lösung des Chlorids vom Acetylderivat bei Gegenwart von Natronlauge entsteht das *Chlorid des 3-Anilino-7-acetaminophenylisonaphtophenazoniums:*



welches sich aus siedendem Alkohol als kupferglänzendes, mikrokristallinisches Pulver abscheidet, in Wasser wenig, etwas mehr in siedendem Alkohol und Essigsäure mit schwarzblauer Farbe löslich ist. Die aus dem Chlorid erhaltene *Base* bildet ein fast schwarzes, bronzeglänzendes Kristallpulver und entspricht, bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator getrocknet, der Hydratform $C_{30}H_{24}O_2N_4$. Durch Kochen des Chlorids, $C_{30}H_{23}ON_4Cl$, mit Alkohol und Salzsäure entsteht unter Abspaltung des Acetyls das *Chlorid*, $C_{28}H_{21}N_4Cl$, welches in kupferglänzenden Nädelchen kristallisiert und sich in siedendem Wasser und in Alkohol mit blauer Farbe löst. Das Platindoppelsalz ist ein blaues, kupferglänzendes Kristallpulver. Durch Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorid vom Acetylisorosindulin und Verseifung des Reaktionsproduktes erhält man das *Chlorid des Diaminoderivates des Phenylisonaphtophenazoniums*, welches metallgrüne Kriställchen bildet und sich in Wasser und Alkohol mit rein violetter Farbe

löst; die rotbraune Lösung in englischer Schwefelsäure wird durch Verdünnen mit Wasser rein grün, dann blau und schließlich violett. Das Platindoppelsalz, $(C_{22}H_{17}N_4)_2PtCl_6$, ist ein dunkelvioletter, kristallinischer Niederschlag. *Min.*

F. Kehrmann und P. Filatoff. Über das achte und neunte Isomere des Rosindulins[1]). — Phenylnaphtophenazoniumnitrat, welches nach früheren[2]) Angaben aus dem Nietzki-Ottoschen Isomeren des Rosindulins von der Formel:

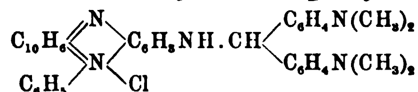


durch Entamidieren dargestellt wurde, geht durch drei- bis vierstündige Behandlung mit überschüssiger, hoch konzentrierter Salpetersäure bei 0° in ein Gemisch von Nitrokörpern über, aus welchem zwei Mononitroderivate als die Hauptprodukte isoliert und durch Reduktion in die entsprechenden Amine übergeführt werden konnten. Die Salze dieser Amine besitzen die Zusammensetzung der Rosindulinsalze, sind jedoch von diesen, sowie von sämtlichen bisher bekannten Isomeren desselben verschieden. Zur Reduktion wurden die Nitrate der Nitroderivate in Alkohol verteilt und in Anteilen so viel konzentrierte Lösung von Zinnchlorid in starker Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur hinzugefügt, bis die Reaktionsmasse auch nach einigem Stehen keine Veränderung mehr zeigte. Um die so erhaltenen Zinndoppelsalze der Leukoaminokörper in die Chloride der neuen Aminophenylnaphtophenazoniumbasen zu verwandeln, erhitzt man die Doppelsalze mit einem Gemisch von 25 Tln. Alkohol und 75 Tln. Wasser unter Durchsaugen von Luft längere Zeit zum Sieden. *Isorosindulin Nr. 8.* Das Chlorid, $C_{22}H_{16}N_3.Cl + H_2O$, kristallisiert aus Alkohol in violett metallisch glänzenden, kurzen Prismen, die sich in Wasser mit grünstichig blauer, in Alkohol mit rein grüner Farbe auflösen. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist goldgelb und geht auf Wasserzusatz über Gelb in Grün und durch Neutralisation in Blau über. Keine dieser Lösungen zeigt Fluorescenz. Das Nitrat, $C_{22}H_{16}N_3.NO_3$, kristallisiert aus Alkohol in violett glänzenden,

[1]) Ber. 32, 2627—2633. — [2]) Ber. 29, 2969; JB. f. 1896, S. 1868.

kleinen Prismen und ist in heißem Wasser gut löslich. Das Platindoppelsalz, $(C_{22}H_{16}N_3)_2PtCl_6$, ist ein in Wasser kaum lösliches, grünschwarzes Pulver. Das Bichromat, $(C_{22}H_{16}N_3)_2Cr_2O_7$, bildet ein dunkelgrünes, in Wasser fast unlösliches, kristallinisches Pulver. *Isorosindulin Nr. 9.* Das Chlorid, $C_{22}H_{16}N_3 . Cl$, kristallisiert aus Alkohol, löst sich leicht in Wasser mit dunkelblauer, in Alkohol mit blaugrüner Farbe auf. Englische Schwefelsäure löst mit blutroter, durch Verdünnen über Gelb in Violettblau übergehender Farbe. Das Platindoppelsalz, $(C_{22}H_{16}N_3)_2PtCl_6$, ist ein dunkelblauer, kristallinischer Niederschlag, in Wasser fast unlöslich. Das Bichromat, $(C_{22}H_{16}N_3)_2Cr_2O_7$, ist ein grüner, kristallinischer Niederschlag. Bezüglich der Konstitution der Isorosinduline Nr. 8 und 9 vergl. das Original. *Min.*

W. Schaposchnikow. Über die Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit dem ersten Isorosindulin[1]). — Verfasser untersucht die Anwendbarkeit der allgemeinen Kondensationsreaktion[2]) zwischen Benzhydrolen einerseits und p-Chinonen, p-Nitrosoverbindungen der Phenole und tertiären Amine und Oxazinen andererseits auf das erste Isorosindulin, um festzustellen, ob den Farbderivaten der Azobasen die o- oder p-chinoide Konstitution zuzuschreiben ist. 10 g in absolutem Alkohol gelöstes Isorosindulin werden mit 8,5 g kristallisiertem Tetramethyldiamidobenzhydrol zwei bis drei Stunden erhitzt und ergeben als Kondensationsprodukt *Isorosindulintetramethyldiamidodiphenylmethanchlorhydrat:*

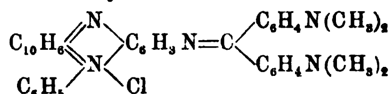


Aus heißem Alkohol kristallisiert es in langen, grünen Nadeln von metallischem Glanz, in Wasser ist es wenig löslich und kristallisiert aus ihm mit $5H_2O$, von denen $2H_2O$ schon beim Trocknen im Exsiccator leicht abgespalten werden. Beim Erwärmen zersetzt sich die wässerige Lösung, beim Ansäuern oder Aussalzen geht die Zersetzung in Michlersches Hydrol und Isorosindulin schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich. Das Chlorhydrat löst sich in Alkohol mit violetter Farbe, in konzentrierter H_2SO_4 und HCl schön blau, beim allmählichen Verdünnen violett bis rosenrot, in Essigsäure rosenrot, beim Erwärmen wird die Lösung infolge Abspaltung des Hydrols blau. Die freie Base wird aus der wässerigen Lösung des Chlorhydrats durch kohlensaure Alkalien als violetter

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 1016—1020. — [2]) Vergl. Möhlau, Ber. 31, 2351 u. 32, 2146; JB. f. 1898, S. 2007.

Niederschlag gefällt. Sie ist in Benzol und Äther mit violetter Farbe löslich und kristallisiert in dünnen Prismen. Das Chromat, Pikrat, ferner die Doppelsalze des Zn, Au und Pt sind in Wasser unlöslich. Durch Oxydation mit PbO_2 geht das in verdünnter Essigsäure gelöste Chlorhydrat in das *substituierte Auramin* über:



dessen Isolierung Verfasser nicht gelang. Aus den Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen schließt Verfasser auf den o-chinoiden Bau des Isorosindulins. Auch kann als erwiesen betrachtet werden, daß die Substitution in der Amidogruppe und nicht im Kern erfolgt. *Lj.*

George F. Jaubert. Über die Konstitution der Farbstoffe der Safraninreihe[1]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre berichtet[2]). *Min.*

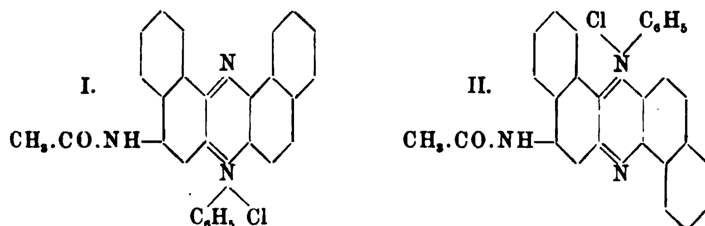
E. C. Szarvasy. Elektrolytische Darstellung von Indulinfarbstoffen[3]). — Wird ein geschmolzenes Gemisch von Anilinchlorhydrat und Anilin unter gewissen Bedingungen elektrolysiert, so bilden sich *Indulinfarbstoffe*, und wurden auf diese Weise *Indulin*, $C_{18}H_{13}N_3$; *B 4-Anilidoindulin*, $C_{24}H_{18}N_4$; *Indulin* 6 B, $C_{30}H_{23}N_5$, und *Azophenin*, $C_{36}H_{29}N_5$, erhalten. Es ergibt sich hieraus, daß das bei der elektrolytischen Zersetzung des Anilinchlorhydrates entstehende Chlor Diazotierung bewirkt, und daß die so entstehenden Azoverbindungen unter gewissen Bedingungen mit Anilinchlorhydrat reagieren, wobei sich zuerst *Azophenin* und schließlich *Induline* bilden. *Wt.*

F. Kehrmann und W. F. Sutherst. Über Naphtinduline und Naphtazoniumverbindungen[4]). — Wird ein Gemisch von 4-Acetamino-1,2-naphtochinon[5]), Phenyl-o-naphtylendiaminchlorhydrat und 95 proz. Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, so kristallisiert das schwer lösliche *Chlorid des Acetaminophenyldinaphtazoniums* (I) aus; die tief rot gefärbte Mutterlauge enthält das leicht lösliche, isomere *Chlorid des Acetaminophenylisodinaphtazoniums* (II). Das Chlorid (I) kristallisiert aus Alkohol in ziegelroten, grünmetallisch glänzenden Nädelchen, ist in Alkohol und Eisessig in der Hitze leicht löslich; die Lösungen zeigen starke, orangegelbe Fluorescenz; die violettblaue Lösung in

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 186—196. — [2]) Ber. 31, 1178; JB. f. 1898, S. 2510 ff. — [3]) Chem. News 80, 253. — [4]) Ber. 32, 939—947. — [5]) Ber. 27, 3342; JB. f. 1894, S. 1699.

englischer Schwefelsäure wird durch Verdünnen gelblich eosinrot. Das Nitrat, $C_{28}H_{20}ON_3.NO_3$, bildet in Wasser kaum lösliche, ziegelrote Nadeln, das Platindoppelsalz, $(C_{28}H_{20}ON_3)_2PtCl_6$, rote, goldglänzende, in Wasser unlösliche Blättchen, das Bichromat, $(C_{28}H_{20}ON_3)_2Cr_2O_7$, ist ein roter, kristallinischer Niederschlag.

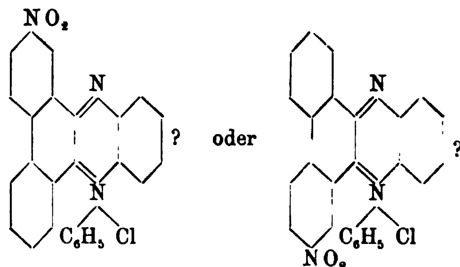


Das Chlorid (I) stellt das Acetylderivat des von Fischer und Hepp[1]) durch Zusammenschmelzen von Benzolazo-α-naphtylamin mit α-Naphtylaminchlorhydrat und Anilin erhaltenen sogenannten Naphtindulins dar und geht durch Abspaltung der Acetylgruppe in dieses über. Dieses Naphtindulin ist aber kein wirkliches Indulin, sondern ein Aminoderivat des Phenyldinaphtazoniums, da es durch Behandlung seiner schwefelsauren Lösung mit Natriumnitrit und Alkohol glatt in diese neue Azoniumverbindung übergeht. Letztere muß als die Stammsubstanz der ganzen Reihe der von Fischer und Hepp beschriebenen Naphtinduline angesehen werden. Das *Chlorid des Phenyldinaphtazoniums*, $C_{26}H_{17}N_2Cl$, kristallisiert aus Alkohol in rotbraunen, goldglänzenden Nadeln und zeigt in alkoholischer Lösung eine gelbgrüne Fluorescenz. Die rein blaue Lösung in englischer Schwefelsäure wird auf Wasserzusatz orangerot. Das Nitrat kristallisiert aus Alkohol in orangeroten Nadeln und in grünen Körnern; das Platindoppelsalz, $(C_{26}H_{17}N_2)_2PtCl_6$, bildet braune, goldglänzende Blättchen. Das *Chlorid des Acetaminophenylisodinaphtazoniums*, $C_{28}H_{20}ON_3Cl$ (II), kristallisiert aus Alkohol in ziegelroten Nädelchen und ist in Alkohol, Essigsäure und Wasser weit löslicher als das Isomere; diese Lösungen fluorescieren nicht; das Nitrat bildet dunkelrote Nädelchen; das Bichromat, $(C_{28}H_{20}ON_3)_2Cr_2O_7$, ist ein violettrotes, in Wasser fast unlösliches Pulver. Durch Verseifung des Chlorids (II) mit verdünnter Schwefelsäure entsteht das *Chlorid des Aminophenylisodinaphtazoniums*, $C_{26}H_{18}N_3Cl$, welches aus siedendem Alkohol in grünen Nadeln kristallisiert und auch in Wasser löslich ist. Das Nitrat, $C_{26}H_{18}N_3.NO_3$, kristallisiert aus Alkohol in grünblauen,

[1]) Ann. Chem. **272**, 332; JB. f. 1892, S. 1182.

schwach kupferglänzenden Prismen. Das aus dem Aminochlorid durch Kochen mit überschüssiger Mineralsäure erhaltene *Chlorid des Oxyphenylisodinaphtazoniums*, $C_{26}H_{17}ON_2Cl$, bildet schokoladenfarbene Nädelchen, welche in Wasser und Alkohol schwer löslich sind; das Nitrat, $C_{26}H_{17}ON_2.NO_3$, fällt in violettbraunen, in Wasser fast unlöslichen Nädelchen aus. Die Base scheint nur in der Anhydridform des *Dinaphtoprasindons*, $C_{26}H_{16}ON_2$, zu existieren. Letzteres kristallisiert aus Alkohol in blaugrünen, glänzenden Blättchen. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Prasindon entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Aufhebung der Anhydridbindung das *Acetat des Acetoxyphenylisodinaphtazoniums*. Das entsprechende *Nitrat*, $C_{28}H_{19}O_5N_3$, scheidet sich aus Alkohol auf Zusatz von Äther in messingglänzenden, braunroten Blättchen aus, welche sich in Wasser und Alkohol leicht mit gelbroter Farbe und gelber Fluorescenz auflösen. Das Platindoppelsalz, $(C_{28}H_{19}O_2N_2)_2PtCl_6$, bildet gelbrote, goldglänzende, in Wasser unlösliche Blättchen. *Min.*

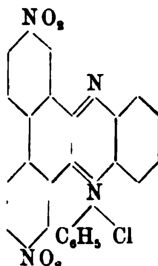
F. Kehrmann und Zenaide Kikine. Über Nitro- und Aminoflavinduline[1]). — Bei der Nitrierung von Phenanthrenchinon haben die Verfasser ein bei 161 bis 162° schmelzendes Mononitroprodukt und ein bei 279° schmelzendes Dinitroprodukt erhalten. Letzteres stimmte in seinen Eigenschaften mit dem von Graebe[2]) beschriebenen Körper überein. Dagegen konnte das von Anschütz[3]) beschriebene Mononitroderivat vom Schmelzp. 257° nicht erhalten werden. Aus obigen Nitroderivaten wurden mittels Phenyl-o-phenylendiamin folgende Azoniumverbindungen erhalten. *Mononitroflavindulin*:



entsteht beim Behandeln des in Eisessig suspendierten Mononitroderivats vom Schmelzp. 161° mit Phenyl-o-phenylendiaminchlorhydrat bei gewöhnlicher Temperatur. Es kristallisiert aus wenig Alkohol in dicken, bernsteingelben, durchsichtigen Prismen, welche

[1]) Ber. 32, 2633—2637. — [2]) Ann. Chem. **167**, 144. — [3]) Ber. **9**, 1404.

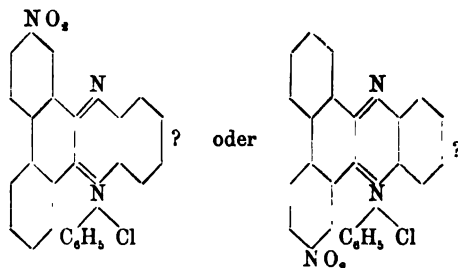
in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in Äther unlöslich sind. Diese Lösungen zeigen keine Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit blutroter, beim Verdünnen mit Wasser durch Braunrot in Citronengelb übergehender Farbe. Das Platindoppelsalz, $(C_{26}H_{16}O_2N_3Cl)_2PtCl_4$, bildet einen in Wasser unlöslichen, rotgelben, kristallinischen Niederschlag. Das Bichromat, $(C_{26}H_{16}O_2N_3)_2Cr_2O_7$, ist ein rotgelber, flockiger, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag. Versetzt man die konzentrierte alkoholische Lösung des Nitrochlorids mit einer konzentrierten Lösung von Zinnchlorür in starker Salzsäure, so entsteht das Zinndoppelsalz des Leukoaminokörpers in Gestalt grünlichgelber Nadeln. Durch Oxydation mit Eisenchlorid erhält man das *Monaminoflavindulin*, welches als Bromid, $C_{26}H_{18}N_3Br$, isoliert und analysiert wurde. Das Bromid kristallisiert aus Wasser in langen, dunkelgrünen Nadeln und löst sich in Alkohol mit olivengrüner Farbe ohne sichtbare Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst schmutzig purpurfarben; durch Verdünnen mit Wasser wird die Lösung citronengelb. Das Bichromat, $(C_{26}H_{18}N_3)_2Cr_2O_7$, ist ein grüner, flockiger, bald kristallinisch werdender, in Wasser unlöslicher Niederschlag. *Dinitroflavindulinchlorid:*



wird aus dem Dinitrophenanthrenchinon vom Schmelzp. 279°, o-Aminodiphenylaminchlorhydrat und Eisessig erhalten. Es kristallisiert aus Eisessig in citronengelben, kleinen, prismatischen Kristallen, welche in Wasser leicht, in kaltem Alkohol wenig, ziemlich gut in siedendem Alkohol und besser in heißem Eisessig löslich sind. Englische Schwefelsäure löst mit bräunlich blutroter Farbe, welche auf Zusatz von Wasser in Citronengelb übergeht. Die Reduktion des Dinitrochlorids vollzieht sich unter denselben Bedingungen, wie diejenige des Mononitrokörpers. Das *Bromid des Diaminoflavindulins*, $C_{26}H_{19}N_4Br$, kristallisiert aus Alkohol in stahlglänzenden, kurzen, dicken Prismen von schwarzgrüner Farbe und ist in Wasser löslich. Englische Schwefelsäure löst bräunlich blutrot. Das Bichromat, $(C_{26}H_{19}N_4)_2Cr_2O_7$, bildet einen dunkelgrünen, in Wasser unlöslichen, pulverigen Niederschlag. *Min.*

schwach kupferglänzenden Prismen. Das aus dem Aminochlorid durch Kochen mit überschüssiger Mineralsäure erhaltene *Chlorid des Oxyphenylisodinaphtazoniums*, $C_{26}H_{17}ON_2Cl$, bildet schokoladenfarbene Nädelchen, welche in Wasser und Alkohol schwer löslich sind; das Nitrat, $C_{26}H_{17}ON_2 . NO_3$, fällt in violettbraunen, in Wasser fast unlöslichen Nädelchen aus. Die Base scheint nur in der Anhydridform des *Dinaphtoprasindons*, $C_{26}H_{16}ON_2$, zu existieren. Letzteres kristallisiert aus Alkohol in blaugrünen, glänzenden Blättchen. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Prasindon entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Aufhebung der Anhydridbindung das *Acetat des Acetoxyphenylisodinaphtazoniums*. Das entsprechende *Nitrat*, $C_{28}H_{19}O_5N_3$, scheidet sich aus Alkohol auf Zusatz von Äther in messingglänzenden, braunroten Blättchen aus, welche sich in Wasser und Alkohol leicht mit gelbroter Farbe und gelber Fluorescenz auflösen. Das Platindoppelsalz, $(C_{28}H_{19}O_2N_2)_2PtCl_6$, bildet gelbrote, goldglänzende, in Wasser unlösliche Blättchen. *Min.*

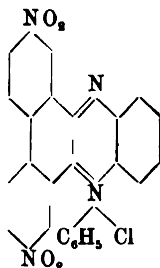
F. Kehrmann und Zenaide Kikine. Über Nitro- und Aminoflavinduline[1]). — Bei der Nitrierung von Phenanthrenchinon haben die Verfasser ein bei 161 bis 162° schmelzendes Mononitroprodukt und ein bei 279° schmelzendes Dinitroprodukt erhalten. Letzteres stimmte in seinen Eigenschaften mit dem von Graebe[2]) beschriebenen Körper überein. Dagegen konnte das von Anschütz[3]) beschriebene Mononitroderivat vom Schmelzp. 257° nicht erhalten werden. Aus obigen Nitroderivaten wurden mittels Phenyl-o-phenylendiamin folgende Azoniumverbindungen erhalten. *Mononitroflavindulin*:



entsteht beim Behandeln des in Eisessig suspendierten Mononitroderivats vom Schmelzp. 161° mit Phenyl-o-phenylendiaminchlorhydrat bei gewöhnlicher Temperatur. Es kristallisiert aus wenig Alkohol in dicken, bernsteingelben, durchsichtigen Prismen, welche

[1]) Ber. 32, 2633—2637. — [2]) Ann. Chem. 167, 144. — [3]) Ber. 9, 1404.

in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in Äther unlöslich sind. Diese Lösungen zeigen keine Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit blutroter, beim Verdünnen mit Wasser durch Braunrot in Citronengelb übergehender Farbe. Das Platindoppelsalz, $(C_{26}H_{16}O_2N_3Cl)_2PtCl_4$, bildet einen in Wasser unlöslichen, rotgelben, kristallinischen Niederschlag. Das Bichromat, $(C_{26}H_{16}O_2N_3)_2Cr_2O_7$, ist ein rotgelber, flockiger, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag. Versetzt man die konzentrierte alkoholische Lösung des Nitrochlorids mit einer konzentrierten Lösung von Zinnchlorür in starker Salzsäure, so entsteht das Zinndoppelsalz des Leukoaminokörpers in Gestalt grünlichgelber Nadeln. Durch Oxydation mit Eisenchlorid erhält man das *Monaminoflavindulin*, welches als Bromid, $C_{26}H_{18}N_3Br$, isoliert und analysiert wurde. Das Bromid kristallisiert aus Wasser in langen, dunkelgrünen Nadeln und löst sich in Alkohol mit olivengrüner Farbe ohne sichtbare Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst schmutzig purpurfarben; durch Verdünnen mit Wasser wird die Lösung citronengelb. Das Bichromat, $(C_{26}H_{18}N_3)_2Cr_2O_7$, ist ein grüner, flockiger, bald kristallinisch werdender, in Wasser unlöslicher Niederschlag. *Dinitroflavindulinchlorid:*

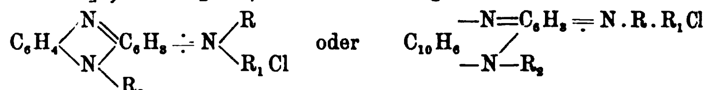


wird aus dem Dinitrophenanthrenchinon vom Schmelzp. 279°, o-Aminodiphenylaminchlorhydrat und Eisessig erhalten. Es kristallisiert aus Eisessig in citronengelben, kleinen, prismatischen Kristallen, welche in Wasser leicht, in kaltem Alkohol wenig, ziemlich gut in siedendem Alkohol und besser in heißem Eisessig löslich sind. Englische Schwefelsäure löst mit bräunlich blutroter Farbe, welche auf Zusatz von Wasser in Citronengelb übergeht. Die Reduktion des Dinitrochlorids vollzieht sich unter denselben Bedingungen, wie diejenige des Mononitrokörpers. Das *Bromid des Diaminoflavindulins*, $C_{26}H_{19}N_4Br$, kristallisiert aus Alkohol in stahlglänzenden, kurzen, dicken Prismen von schwarzgrüner Farbe und ist in Wasser löslich. Englische Schwefelsäure löst bräunlich blutrot. Das Bichromat, $(C_{26}H_{19}N_4)_2Cr_2O_7$, bildet einen dunkelgrünen, in Wasser unlöslichen, pulverigen Niederschlag. *Min.*

Farbwerk Mühlheim, vorm. A. Leonhardt u. Co. in Mühlheim a. M. Verfahren zur Darstellung blauer basischer Farbstoffe. [D. R.-P. Nr. 103 645][1]. — Wird anstatt des Dimethyl-m-amidokresols des Patentes Nr. 62 367[2] dessen Kondensationsprodukt mit Formaldehyd, das Tetramethyldiamidodioxyditolylmethan mit Chinondichlorimid oder Nitrosodimethylanilin- bezw. Nitrosodiäthylanilinsalzen und einem geeigneten Lösungs- oder Verteilungsmittel in der Wärme kondensiert, so wird ein in seinem Verhalten gegen Wasser, konzentrierte Salzsäure, Schwefelsäure, Natronlauge, sowie in seinen Färbungen mit dem entsprechenden Farbstoffe des Patentes Nr. 62 367 übereinstimmendes Produkt erhalten. Es wird also offenbar der Formaldehydrest wieder abgespalten. *Sd.*

Farbwerke Griesheim a. M., Noetzel, Istel u. Co. in Griesheim a. M. Verfahren zur Darstellung eines alkaliechten, roten Phenazinfarbstoffs. [D. R.-P. Nr. 101 487][3]. — Nach dem durch Patent Nr. 77 228[4] geschützten Verfahren wird Toluylenrot mit Halogenmethyl bei Gegenwart von Holzgeist unter Druck auf 170 bis 190° erhitzt. Der erhaltene *Phenazinfarbstoff* ist identisch mit dem nach Patent Nr. 69 188[5] aus Nitrosodimethylanilin und m-Amidodimethyl-p-toluidin entstehendem Produkte. *Sd.*

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Aposafraninsulfosäuren. [D. R.-P. Nr. 102 458][6]. — *Aposafranine* der allgemeinen Formel:



werden durch Erwärmen mit Sulfiten oder Bisulfiten in Leukoverbindungen übergeführt, welche sich an der Luft zu Farbstoffsulfosäuren oxydieren. *Die neuen Sulfosäuren* (die Sulfogruppe tritt höchst wahrscheinlich in Parastellung zum Azinstickstoff) färben, soweit sie löslich sind, Wolle in saurem Bade in ähnlicher Nuance wie die unsulfonierten Produkte. Durch Ätzkali werden Safraninone, durch Ammoniak oder primäre Amine Safraninfarbstoffe erhalten. — Nach einem weiteren Patent derselben Firma, „Verfahren zur Darstellung von Safraninen [D. R.-P. Nr. 103687]“[7], wird hierbei die Sulfogruppe gegen das Amin ausgetauscht, und entstehen nach diesem Verfahren *Safranine*, welche mit den nach

[1] Patentbl. 20, 521. — [2] Daselbst 13, 492. — [3] Daselbst 20, 115. — [4] Daselbst 15, 863. — [5] Daselbst 14, 725. — [6] Daselbst 20, 465. — [7] Daselbst, S. 536.

dem Patente Nr. 97118[1]) und den Zusatzpatenten auf anderen Wegen erhältlichen identisch sind. *Sd.*

Maurice Prud'homme in Paris. Verfahren zur Darstellung von Säurefarbstoffen. [D. R.-P. Nr. 105862][2]). — Durch Einwirkung von Formaldehyd und Bisulfit auf basische Amidofarbstoffe mit primären Amidogruppen erhält man *Säurefarbstoffe* mit neuen Nuancen. So gibt Fuchsin einen leicht löslichen, tannierte Baumwolle nicht mehr, Wolle in neutralem Bade schlecht, in saurem Bade dagegen sehr gut violett färbenden Farbstoff; Safranin und Tolusafranin einen violetteren Farbstoff, der keine basischen Eigenschaften mehr besitzt, dagegen alle Eigenschaften der sauren Farbstoffe aufweist. Auch Phosphin liefert bei gleicher Behandlung einen in seinen Eigenschaften in analoger Weise veränderten Farbstoff. *Sd.*

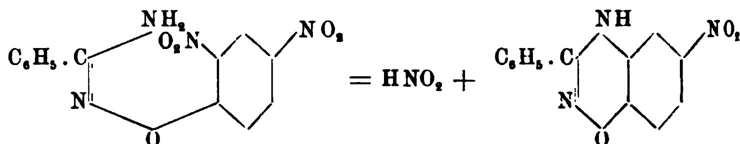
Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Safraninen. [D. R.-P. Nr. 102362][3]). — Statt der in den Hauptpatenten Nr. 97396[4]) und Nr. 97118[5]) verwendeten Isorosinduline werden Aposafranine entweder als freie Basen oder in Form leicht dissoziierender Salze, z. B. kohlensaurer Salze, bei Gegenwart von Sauerstoff oder Sauerstoff abgebenden Mitteln mit primären Aminen, Diaminen, deren Nitro- oder Oxyderivaten, Sulfo- oder Carbonsäuren oder freie Amidogruppen enthaltenden Farbstoffen behandelt. Die neuen *Farbstoffe* übertreffen die nach den früheren Patenten erhaltenen an Löslichkeit und Alkaliechtheit. *Sd.*

Azoxazin-, Triazin- und Tetrazingruppe.

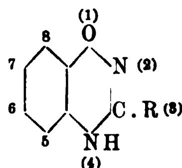
Alf. Werner und Th. Herberger. Über Ringschlüsse unter Abspaltung aromatisch gebundener Nitrogruppen[6]). — Die aromatisch gebundenen Nitrogruppen besitzen bekanntlich die Fähigkeit, in gewissen Fällen, bei Bildung ringgeschlossener Moleküle, leicht in Form von salpetriger Säure, respektive als Alkalinitrit, abgespalten zu werden. Diese Abspaltung von salpetriger Säure findet, wie die Verfasser gefunden haben, auch bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf die Dinitrophenyl- und Pikrylderivate aromatischer Amidoxime statt. So reagiert z. B. der

[1]) Vergl. JB. f. 1898, S. 2503. — [2]) Patentbl. 20, 963. — [3]) Daselbst, S. 323. — [4]) Vergl. JB. f. 1898, S. 2503. — [5]) Vergl. daselbst. — [6]) Ber. 32, 2686—2696.

Benzenylamidoximdinitrophenyläther beim Kochen mit alkoholischem Kali nach der Gleichung:



Der neu gebildete Kondensationsring dieser Verbindungen ist nach dem Vorschlage von H. v. Pechmann[1]) als Azoxazinring zu bezeichnen. Die von den Verfassern erhaltenen Körper sind Derivate des 2,4-Δ^2-Benzazoxazins,



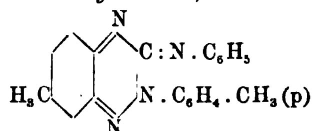
3-Phenyl-6-nitro-2,4-Δ^2-benzazoxazin, $C_{13}H_9O_3N_3$, entsteht aus dem Dinitrophenyläther des Benzenylamidoxims[2]), kristallisiert aus Chloroform in gelben Prismen und Blättchen vom Schmelzp. 173°; aus verdünnten Lösungen erhält man rotbraune Prismen. *Benzenylanilidoxim-dinitrophenyläther*, $C_6H_5.C(NH.C_6H_5):N.O.C_6H_3(NO_2)_2$. Das von H. Müller schon früher dargestellte Benzenylanilidoxim entsteht auch aus Benzhydroximsäurechlorid, $C_6H_5.CCl:NOH$, und Anilin in ätherischer Lösung und kristallisiert aus Alkohol in weißen Nadeln vom Schmelzp. 134 bis 135°. Beim Behandeln mit Dinitrochlorbenzol bei Gegenwart von Natriumalkoholat entsteht der Dinitrophenyläther (orangefarbene Prismen vom Schmelzp. 150°) neben einem aus Alkohol in langen, weißen, quadratischen Prismen vom Schmelzp. 173° kristallisierenden Körper, welcher wahrscheinlich ein Nitrodiäthoxybenzol, $(C_2H_5O)_2C_6H_3.NO_2$, darstellt. *3,4-Diphenyl-6-nitro-2,4-Δ^2-benzazoxazin*, $C_{19}H_{13}O_3N_3$, aus dem Dinitrophenyläther des Benzenylanilidoxims und alkoholischem Kali erhalten, kristallisiert aus Chloroform in bernsteingelben, rhombischen Prismen vom Schmelzp. 168°. *Dinitrophenyl-p-tolenylamidoxim*, $CH_3.C_6H_4.C(NH_2):N.O.C_6H_3(NO_2)_2$, aus Tolenylamidoxim und Dinitrochlorbenzol, kristallisiert aus Alkohol in schwefelgelben, hexagonalen Prismen vom Schmelzp. 174° und liefert beim Erwärmen mit alkoholischem Kali das *3-p-Tolyl-6-nitro-2,4-Δ^2-benz-*

[1]) Ber. 26, 999; JB. f. 1893, S. 739. — [2]) Vergl. Werner, Ber. 27, 1656; JB. f. 1894, S. 1603.

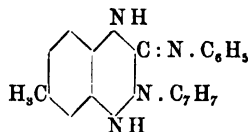
azoxazin, $C_{14}H_{11}O_3N_3$, welches aus heißem Chloroform in dunkel orangeroten, rhombischen Prismen und Tafeln vom Schmelzp. 185° kristallisiert, in Alkohol und Äther schwer, in Chloroform und Aceton leicht löslich ist und mit Phenylcyanat ein *Carbanilidoderivat*, $C_{21}H_{16}O_4N_4$ (lange, gelbe, rhombische Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 270°) liefert. *Dinitrophenyl-p-nitrobenzenylamidoxim*, $NO_2.C_6H_4.C(NH_2):N.O.C_6H_3(NO_2)_2$, aus p-Nitrobenzenylamidoxim (nadelförmige Kristalle aus Alkohol, Schmelzp. 150°), scheidet sich aus absolutem Alkohol in gelblichen, nadelförmigen Kristallen vom Schmelzp. 240° aus und liefert beim Kochen mit Natronlauge das *3-p-Nitrophenyl-6-nitro-2, 4-Δ^2-benzazoxazin*, $C_{13}H_8O_5N_4$, welches aus Aceton in dunkelroten Nadeln vom Schmelzp. 126° kristallisiert, in Äther und Alkohol wenig, in heißem Aceton ziemlich leicht löslich ist. *Dinitrophenyl-p-nitrobenzenylanilidoxim*, $NO_2.C_6H_4.C(NH.C_6H_5):N.O.C_6H_3(NO_2)_2$, aus p-Nitrobenzenylanilidoxim (citronengelbe Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 183°) und Dinitrochlorbenzol, kristallisiert aus Alkohol in dunkel orangeroten Prismen vom Schmelzp. 177° und liefert mit alkoholischem Kali das *3-p-Nitrophenyl-6-nitro-4-phenyl-2, 4-Δ^2-benzazoxazin*, $C_{19}H_{12}O_5N_4$, welches aus Chloroform in orangegelben, hexagonalen Prismen vom Schmelzp. 182° kristallisiert. *Dinitrophenyl-m-nitrobenzenylamidoxim*, $C_{13}H_9O_7N_5$, kristallisiert aus Alkohol in langen, gelben Prismen vom Schmelzp. 222° und ist schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Chloroform. *3-m-Nitrophenyl-6-nitro-2, 4-Δ^2-benzazoxazin*, $C_{13}H_8O_5N_4$, kristallisiert aus Aceton in orangeroten, rhombischen Prismen und Blättchen vom Schmelzp. 118° und ist in Alkohol, Äther und Chloroform fast unlöslich. *Metanitrobenzenylanilidoxim*, $NO_2.C_6H_4.C(NH.C_6H_5):NOH$, aus m-Nitrobenzhydroximsäurechlorid und Anilin, scheidet sich aus Alkohol in hellgelben, nadeligen Kristallen vom Schmelzp. 158° ab. Der *Dinitrophenyläther*, $C_{19}H_{13}O_7N_5$, kristallisiert aus Eisessig in citronengelben Blättchen vom Schmelzp. 162° und löst sich in Alkohol, Äther und Chloroform nicht oder kaum. *3-m-Nitrophenyl-4-phenyl-6-nitro-2, 4-Δ^2-benzazoxazin*, $C_{19}H_{12}O_5N_4$ (gelbe, blätterige Kristallaggregate aus Chloroform), ist in Alkohol und Äther schwer löslich und schmilzt bei 189°. *Benzenylbenzylamidoxim*, $C_6H_5.C(NH.CH_2.C_6H_5):NOH$, aus Benzhydroximsäurechlorid und Benzylamin, kristallisiert aus Alkohol in weißen Blättchen vom Schmelzp. 120° und ist in Alkohol und Äther leicht löslich. Der *Dinitrophenyläther*, $C_{20}H_{16}O_5N_4$, kristallisiert aus Alkohol in langen, hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 130° und liefert beim

Erwärmen mit alkoholischem Kali das *3-Phenyl-4-benzyl-2,4-Δ²-Benzazoxazin*, $C_{20}H_{15}O_3N_3$, welches aus Alkohol in grünlichgelben, langen Nadeln vom Schmelzp. 136° kristallisiert, in Äther unlöslich, in Alkohol, Chloroform und Ligroin leicht löslich ist. *Min.*

M. Busch. Triazine aus o-Aminoazoverbindungen[1]. — Das *Thiocarbanilidoaminoazotoluol*, $C_7H_7.NH.N:C_7H_6:N.CS.NH.C_6H_5$, welches leicht aus o-Aminoazotoluol und Phenylsenföl erhalten wird und aus Alkohol in gelben bis bräunlichgelben Blättchen vom Schmelzp. 149° kristallisiert, verliert beim Erwärmen mit Eisessig leicht die Elemente des Schwefelwasserstoffs und geht in das *α-Toluphenyliminotolyltriazin*,

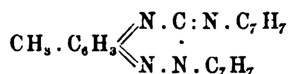


über. Dieses Tolutriazin bildet sich auch, wenn die Chloroformlösung des Thioharnstoffs mit Chlorwasserstoff geschüttelt wird. Für die Darstellung der Base eignet sich am besten die Behandlung des in Benzol gelösten Thioharnstoffs mit fein verteiltem Quecksilberoxyd. Das Tolutriazin scheidet sich aus der konzentrierten, mit Gasolin versetzten ätherischen Lösung in glänzenden, blauschwarzen Kristallblättchen oder in großen Prismen ab. Es schmilzt bei 127,5°; von Benzol, Äther und Chloroform wird es leicht aufgenommen, schwerer von Alkohol; in Wasser ist es unlöslich. Die Lösungen der reinen Substanz zeigen eine schöne dunkelblaue Farbe; auf Zusatz von Säuren tritt Farbenumschlag in Weinrot ein. Das Chlorhydrat, $(C_{21}H_{18}N_4)_2(HCl)_3$, bildet glänzende, braunrote Nadeln vom Schmelzp. 98° und ist in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich. Das Platindoppelsalz, $(C_{21}H_{18}N_4HCl)_2PtCl_4$, fällt in bronzeglänzenden, feinen, braunen Blättchen nieder; löst sich schwer in Alkohol, kaum in Wasser und schmilzt erst über 260°. Das Pikrat, $C_{21}H_{18}N_4.C_6H_3N_3O_7$, bildet dunkelblaue, glänzende Nadeln, ist schwer löslich in Alkohol und schmilzt bei 204°. Durch Reduktion des α-Tolutriazins mit Schwefelwasserstoff in Benzollösung entsteht das *α-Toluphenyliminotolyldihydrotriazin*,

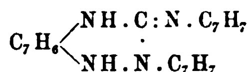


[1]) Ber. 32, 2959—2972. In Gemeinschaft mit Ludw. Hartmann.

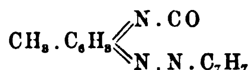
welches weiße Nädelchen vom Schmelzp. 141° bildet, in den gewöhnlichen Solventien ziemlich leicht löslich ist und leicht zum ursprünglichen Triazin oxydiert wird. *Thiocarbotoluidoaminoazotoluol*, $C_7H_7 . NH : N . C_7H_6 : N . CS . NH . C_6H_4 . CH_3$(p), aus o-Aminoazotoluol und p-Toluylsenföl, kristallisiert aus absolutem. Alkohol in braungelben, derben Blättern oder Prismen, ist in Alkohol und Äther ziemlich schwer löslich, leichter in Benzol und schmilzt bei 155°. Das aus diesem Thioharnstoff erhaltene *α-Tolutolyliminotolyltriazin*



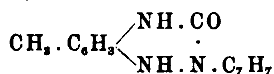
kristallisiert aus Alkohol in blauschwarzen Nadeln mit schwachem Kupferglanz, ist wenig löslich in kaltem, leichter in siedendem, Alkohol, sowie in Äther, leicht löslich in Benzol und Chloroform. Die blauen Lösungen der Base werden durch Säuren weinrot. Das Chlorhydrat, $(C_{22}H_{20}N_4)_2(ClH)_3$, bildet dunkel bordeauxrote Nadeln vom Schmelzp. 103° und ist in Alkohol und Wasser leicht löslich. Das Platindoppelsalz, $(C_{22}H_{20}N_4 . HCl)_2PtCl_4$, bildet dunkelrote, matt bronzeglänzende, in Alkohol sehr schwer lösliche Blättchen. Das Pikrat, $C_{28}H_{23}N_7O_7$ (metallisch glänzende, tief violettblaue Nadeln mit olivgrünem Stich), schmilzt bei 216° unter Zersetzung. Durch Reduktion des Triazins mit Schwefelwasserstoff entsteht das *Tolutolyliminotolyldihydrotriazin*,



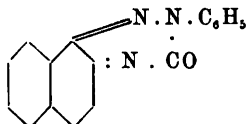
welches weiße Nädelchen bildet und bei 166 bis 168° unter Schwärzung schmilzt. *α-Tolutolylketotriazin*,



bildet sich mit größter Leichtigkeit bei der Einwirkung von Phosgen auf o-Aminoazotoluol, kristallisiert aus Alkohol in glänzenden, roten Nadeln vom Schmelzp. 168° und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe auf. Das Chlorhydrat, $C_{15}H_{13}ON_3 . HCl$, bildet glänzende, dunkel bordeauxrote Blättchen vom Schmelzp. 154° und dissoziiert mit Wasser sofort. Durch Reduktion des Ketotriazins mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht das *α-Tolutolyldihydroketotriazin*,



welches aus Alkohol in bräunlich gefärbten Blättern oder kleinen Tafeln, aus Benzol in Nadeln kristallisiert, bei 146° schmilzt und ein *Acetylderivat*, $C_{17}H_{17}O_2N_3$ (wasserhelle Prismen aus Alkohol), vom Schmelzp. 190° liefert. Durch Erwärmen des Toluketotriazins mit alkoholischem Kali bildet sich das *Äthylurethan des o-Aminoazotoluols*, $C_7H_7.NH.N:C_7H_6:N.COOC_2H_5$, das aus Alkohol in orangegelben, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 94° kristallisiert, in Alkohol und Äther leicht, in Benzol sehr leicht löslich ist und auch aus o-Aminoazotoluol und Chlorkohlensäureester entsteht. Aus Toluketotriazin und alkoholischem Ammoniak entsteht beim Erwärmen das *Carbamid des o-Aminoazotoluols*, $C_7H_7.NH.N:C_7H_6:N.CO.NH_2$, welches mikrokristallinische Blättchen vom Schmelzp. 207° bildet. Das *Carbanilid des Aminoazotoluols*, $C_7H_7.NH.N:C_7H_6:N.CO.NH.C_6H_5$, aus dem Ketotriazin und Anilin bei etwa 130° dargestellt, bildet Nädelchen vom Schmelzp. 219°. *Naphtophenylketotriazin*,



wird aus Benzolazo-β-naphtylamin und Phosgen in Benzollösung erhalten, kristallisiert aus Alkohol in hellgelben, glänzenden Nädelchen vom Schmelzp. 255° und ist identisch mit dem von Goldschmidt und Rosell[1]) aus Benzolazo-β-naphtylamin und Phenylcyanat erhaltenen Körper. Das *Äthylurethan* des *Benzolazo-β-naphtylamins*, $C_6H_5.NH.N:C_{10}H_6:N.CO.OC_2H_5$, bildet sich durch Kochen des Benzolazo-β-naphtylamins mit Chlorkohlensäureester in Benzollösung, kristallisiert aus Alkohol in glänzenden, flachen Nädelchen von lebhaft orangeroter Farbe, schmilzt bei 110° und löst sich ziemlich leicht in siedendem Alkohol, Äther und Gasolin, sehr leicht in Benzol. *Min.*

Siegfried Ruhemann und H. G. Stapleton. Tetrazolin[2]). — Wird das nach den Angaben von Schäfer und Schwan[3]) aus Hydrazinhydrat und Ameisensäureester gewonnene Monoformylhydrazin drei Stunden im Ölbade unter allmählicher Steigerung der Temperatur von 150 auf 210° erhitzt, so verliert es Wasser und man erhält *Tetrazolin*, $C_2H_4N_4 = HN(-N{=}CH-, -CH{=}N-)NH$, welches aus einer heißen Lösung von Chloroform und absolutem Alkohol bei der Abkühlung in Eiswasser in sehr leicht zerfließ-

[1]) Ber. 23, 501; JB. f. 1890, S. 1064. — [2]) Chem. Soc. J. 75, 1131—1133. — [3]) J. pr. Chem. [2] 51, 180; JB. f. 1895, S. 1441.

lichen, bei 82 bis 83° schmelzenden, in Alkohol leicht, in Chloroform und Petroläther schwer löslichen Nadeln kristallisiert, Lackmus gegenüber nicht alkalisch reagiert und mit Kupfersulfat eine blaue, mit Eisenchlorid eine rote Färbung gibt. Das *salzsaure Salz*, $C_2H_4N_4 . HCl$, scheidet sich aus siedendem, absolutem Alkohol in langen, durchsichtigen, bei 151 bis 152° schmelzenden Blättchen aus. Das *Pikrat*, $C_2H_4N_4 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet gelbe, in Alkohol schwer lösliche, unter Zersetzung bei 194 bis 195° schmelzende Nadeln. Mit Platinchlorid gibt das Tetrazolin eine gelbe, kristallinische *Verbindung* von der Formel $(C_2H_4N_4)_2 . PtCl_4$. Mit Quecksilberchlorid liefert es eine in Büscheln farbloser, in Wasser schwer, in Salzsäure leicht löslicher Nadeln kristallisierende *Verbindung*, $2 C_2H_4N_4 . 3 HgCl_2$. Mit Goldchlorid gibt die wässerige Tetrazolinlösung einen gelblichen, kristallinischen Niederschlag, mit Silbernitrat eine farblose, beim Erhitzen explodierende Nadeln darstellende Silberverbindung. *Wt.*

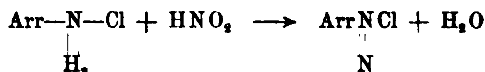
Diazoverbindungen.

A. Hantzsch und M. Schümann. Zur Kenntnis des Diazotierungsprozesses [1]. — Die Verfasser kommen durch quantitative Untersuchung des *Diazotierungsprozesses* [2] und *der Diazotierungsgeschwindigkeit*, indem sie die zu verschiedenen Zeiten noch vorhandene salpetrige Säure nach der Trommsdorfschen Jodzinkstärkemethode bestimmen, zu folgenden Resultaten. Die Diazotierung der Anilinbasen verläuft bei Ausschluß störender Einflüsse auch bei starker Verdünnung vollständig und mit sehr großer Geschwindigkeit, die mit steigender Temperatur noch zunimmt und für *Anilin*, *p-Toluidin*, *m-Xylidin*, *p-Bromanilin* und *p-Nitranilin* ungefähr gleich groß ist. Dieselbe wird auch durch überschüssige Säure vergrößert; allerdings hat mehr als 1 Mol. Überschuß, wie er bei schwachen Aminen zur Verhinderung sekundärer Bildung von Diazoamidokörpern nötig ist, keinen merklichen Einfluß mehr. Die Diazotierungsgeschwindigkeit läßt die Konstante berechnen:

$$c = \frac{x}{(a - x)} \cdot \frac{1}{t}$$

[1] Ber. 32, 1691—1703. — [2] Ber. 26, 49; JB. f. 1893, S. 1919; Ber. 27, 1948; JB. f. 1894, S. 2188; Zeitschr. physik. Chem. 22, 145; JB. f. 1897, S. 2663.

Es ergibt sich also die Formel



die mit der beschleunigenden Wirkung der Säure im Einklang steht. Im experimentellen Teile werden zuerst die Gründe angegeben, warum das unveränderte Anilin und das gebildete Diazoniumsalz nicht bestimmt werden konnten und eine Titration auf den neutralen Punkt nicht ausführbar war. Die Verfasser beschreiben dann die Methoden der Bestimmung der übrig gebliebenen salpetrigen Säure; die Koppsche Diphenylaminmethode, die wegen der Erhitzung bei Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure sich nicht eignete, und die Trommsdorfsche Methode, die allein verwendbar war. Sodann wird über die Herstellung der $^1/_{10}$-Normallösungen aus den Chlorhydraten und dem salpetrigsauren Natrium berichtet. Die colorimetrische Bestimmung wurde in fünf Cylindern mit gleicher Marke, gleichen Mengen Jodzinkstärke, Schwefelsäure und Wasser ausgeführt. In den ersten kam 1 ccm $^1/_{100}$-Normalnitritlösung und in die anderen genau abgemessene, aber verschiedene Mengen eines Gemisches von Nitrit und Chlorhydrat. Durch Vergleich ließ sich die Menge der unveränderten Nitritlösung bestimmen. Am besten eignen sich die Resultate nach einer viertel Stunde, aber auch diese sind nicht ganz genau. Der Zustand der Diazotierungsflüssigkeit wurde nur so lange verfolgt, bis noch 1 Proz. Nitrit vorhanden war. Alle Versuche wurden bei 0° vorgenommen, außer beim Bromanilin, bei dem + 20° genügten. Bei Versuchen mit $^1/_{100}$-Normallösungen konnte nur gegen Ende der Reaktion das Nitrit durch diese empfindliche Reaktion bestimmt werden. Ein Vergleich mit der Diphenylaminmethode zeigt, daß diese höhere, aber auch gleichmäßige Resultate liefert. Nach einer halben Stunde war der Prozeß in $^1/_{100}$-Normallösung beendet. Diazoamidokörper hatten sich nur beim p-Brom- und p-Nitranilin, trotzdem stark verdünnt war, abgeschieden. Dabei wurde festgestellt, daß der Diazotierungsprozeß bei Anwendung gleicher Moleküle p-Bromanilin, Salzsäure und salpetriger Säure und $v = 100$ in wenigen Minuten fast vollendet war, erst bei $v = 1000$ wurde die nötige Verlangsamung erzielt. Es wurden dann verschiedene Systeme durchgeprüft und die Resultate tabellarisch zusammengestellt. Der Einfluß der Temperatur konnte nur beim Bromanilin, das bei 25° beständig ist, beobachtet werden. Es berechnet sich die Konstante für die genannten Basen: $c = 0{,}036$—$0{,}045$. Zum Schlusse kritisieren

die Verfasser die Formel von Walther[1]), die im Beilstein aufgenommen ist, während andererseits im Beilstein nicht erwähnt wird, daß es neben isomeren Diazotaten auch noch isomere Diazocyanide und Diazosulfonate gibt und die Syndiazosulfonate fälschlich als Strukturisomere der Isodiazosulfonate bezeichnet werden. *Kb.*

A. Hantzsch, M. Schümann und A. Engler. Antidiazohydrate und primäre Nitrosamine[2]). — Im Anschluß an eine frühere Arbeit[3]) über den Konstitutionsbeweis gewisser Verbindungen von der Formel RN_2OH suchen die Verfasser hier nachzuweisen, daß alle Salze RN_2OMe als *Antidiazotate* aufzufassen, die freien Wasserstoffverbindungen aber in zwei Abteilungen, die *Diazohydrate*, $R_1N{=}NOH$, und *primären Nitrosamine*, $R_2{-}NH{-}NO$, zu teilen sind. Es wird angenommen, daß die freien Wasserstoffverbindungen in einer der beiden Formen beständig sind, je nach der Natur von R, und daß beim Entstehen aus dem Salz eine entsprechende Umlagerung eintritt. Es hat sich nun folgendes ergeben: Alle Alkalisalze von der Formel RN_2ONa, in denen $R = COOC_2H_5$ oder = Benzolrest ist, reagieren neutral und sind in wässeriger Lösung nicht hydrolytisch gespalten. Die zu erwartende Eigenschaft, daß die freien Wasserstoffverbindungen von analoger Konstitution ausgesprochene Säuren, Elektrolyte, seien und mit trockenem Ammoniak Salze bilden, findet sich bei einigen freien Hydraten, z. B. *Nitrosourethan*, das Hydroxylreaktionen gegen Säurechloride zeigt und in bisher unbekannte fette *Diazoäther* überführbar ist, $(COOC_2H_5{-}N{=}N{-}OCH_3)$. Ihnen kommt also die Formel der *Diazohydrate*, RN_2OH, zu. Andere Verbindungen zeigen diese Eigenschaften nicht und können demgemäß nur die isomeren primären *Nitrosamine* sein. Zur ersteren Abteilung, deren Verbindungen mit Acetylchlorid direkt reagieren, soll das *Nitrosourethan* und die *untersalpetrige Säure* gehören; zur anderen Abteilung, deren Verbindungen erst nach Umlagerung oder Erwärmen die erwähnten Reaktionen zeigen, gehören die *Isodiazohydrate*, welche also *Phenylnitrosamine* sind, und die entsprechenden heterocyklischen Verbindungen *(Thiazol und Harnsäuregruppe).* Da die Salze Neutralsalze sind, müssen sie sich von einer starken echten Säure ableiten und demnach *Antidiazotate* sein. Es lagern sich also die primären *Phenylnitrosamine* bei der Salzbildung durch Alkalien um in den Antidiazohydrattypus und umgekehrt gehen die Antidiazometallsalze der Benzolreihe durch Säuren in die pri-

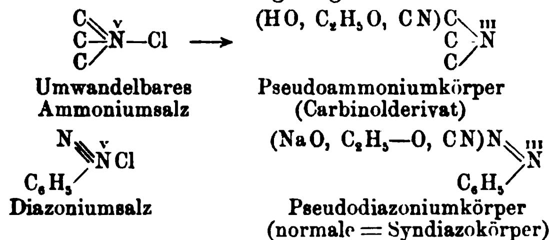
[1]) J. pr. Chem. [2] 51, 530; JB. f. 1895, S. 2558. — [2]) Ber. 32, 1703—1716. — [3]) Ber. 32, 575.

mären *Nitrosamine* über. Im experimentellen Teil werden diese Schlußfolgerungen zunächst durch Untersuchungen über die Leitfähigkeit und Alkylierung des Diazourethans [1]) gestützt. Die Leitfähigkeit des Diazourethankaliums wurde bei 0° bestimmt. Genauer untersucht wurde sodann der von den Verfassern aus Diazourethansilber hergestellte und gereinigte *Diazourethanmethyläther*, ein gelbes Öl von scharfem Geruch, das sich nur mit organischen Flüssigkeiten mischen läßt. Im Gegensatz zu *Nitrosomethylurethan* wird er durch Wasser rasch, noch rascher durch Säuren und Alkalien, zersetzt. Der Siedepunkt liegt bei 84° unter 25 mm Druck. Er wird durch Reduktion in Hydrazin verwandelt. Die Alkylierung des Kaliumdiazourethans gelang wegen eintretender Zersetzung nicht. Die fehlende Fähigkeit, zu kuppeln, beweist nur, daß derartig fette Diazokörper überhaupt keine Farbstoffe bilden. Die Formel des *nitrosocarbaminsauren Kaliums*, COOK .NK.NO, wäre also auch in diazokohlensaures Kalium, COOK .N:N.OK, umzuwandeln. *Nitrosoguanidin* entspricht mehr den echten *Nitrosoverbindungen* wie die neutrale Reaktion, Zersetzung durch Säure, Unempfindlichkeit gegen Jodmethyl, Acetyl- und Phosphorchlorid zeigen. Bei dem leicht zersetzlichen *Diazothiazolhydrat* und dem *Diazothiazolcarbonsäureester* ergibt sich die Nitrosaminformel aus deren Indifferenz gegen Acetyl- und Phosphorchlorid. *Diazouracil* betrachtet der Verfasser als Nitrosokörper; die Alkalisalze dagegen haben Diazotypus. Nach der Leitfähigkeit des *p-Nitro-antidiazobenzolnatriums* und des *p-Brom-antidiazobenzolkaliums* hat man es auch hier mit *primären Nitrosaminen* als zu Grunde liegenden Säuren zu tun. Auch die diesen Pseudosäuren zukommenden abnormen Neutralisationsvorgänge ließen sich nachweisen. Die rein chemischen Reaktionen mit Phosphor- und Acetylchlorid sowie trockenem Ammoniak blieben aus, trotzdem das Ammoniumsalz bei Gegenwart umlagernder Reagenzien zu erhalten ist. *p-Brom- und p-Nitrophenylnitrosamin* kuppeln mit β-Naphtol. Es wird noch der Behauptung Bülows [2]) über die Inaktivität der Isodiazoverbindungen gegen Phenole entgegengetreten, indem darauf hingewiesen wird, daß auch Isodiazoverbindungen [3]) mit Phenolen kuppeln. Demnach tritt hier nur ein gradueller Unterschied der beiden Isomeren hervor. Die Verfasser erwähnen dann noch einige Tatsachen, die darauf hinweisen, daß

[1]) Ann. Chem. **288**, 278, 304; JB. f. 1895, S. 1423. — [2]) Ber. **31**, 3122; JB. f. 1898, S. 2525. — [3]) Ber. **27**, 2970; JB. f. 1894, S. 2196; Ber. **28**, 675; JB. f. 1895, S. 2535.

diazosulfanilsaures Kalium ein *Diazohydrat* ist und kein *Nitrosamin*, obgleich auch für letzteres manches spricht. Hiernach sind nicht alle aromatischen Verbindungen Nitrosamine, da eine Veränderung des organischen Restes eine Umlagerung bewirken kann. *Kb.*

A. Hantzsch. Normale Diazoverbindungen als „Pseudodiazoniumverbindungen" [1]). — Der Verfasser faßt das Resultat einer vorausgehenden [2]) Arbeit wie folgt zusammen. *Ammoniumhydrate* sind nur dann stabil, wenn jede intramolekulare Reaktion ausgeschlossen ist, wie bei den echten quaternären Hydraten. Sonst sind sie labil, indem sie sich anhydrisieren, wenn sie Ammoniumwasserstoffatome enthalten, oder isomerisieren, wenn sie mehrfache bezw. ringförmige Bindungen enthalten. Alle Verbindungen vom *Ammoniumtypus* wandeln sich, wenn sie umwandelbar sind, besonders durch Hydroxylionen auch in eine Verbindung vom *Ammoniaktypus* um. Es können demnach die Hydroxylionen als Reagenzien betrachtet werden, die den *Ammoniumtypus* zerstören, und als solche sind außer den Alkalien auch Cyankalium und Kaliumsulfit anzusehen. Auch die *Diazoniumsalze* zeigen unter dem Einflusse der Hydroxylionen analoge Umlagerung. Verfasser bezeichnet dies als Charakteristikum der in Pseudoderivate umwandelbaren Ammoniumbasen gegenüber den Nichtveränderlichen. Diese durch „abnorme Reaktion" gebildeten Stoffe sollen die normalen Diazoverbindungen sein. Schreibt man die Diazotate: RNOMe über N, so wäre das Diazoniumhydrat das einzige Ammoniumhydrat, das durch Hydroxylionen nicht zerstört, sondern konserviert und als Säure fungieren würde. Verfasser leitet dann aus der Übereinstimmung ihrer empirischen Zusammensetzung, ihrer Eigenschaften und ihrer Bildung folgende Formeln ab:



Verfasser stellt dann in Erwiderung auf Bambergers Veröffentlichung [3]) fest, daß er zuerst nachgewiesen, daß das *Diazonium*

---

[1]) Ber. 32, 3132—3136. — [2]) Daselbst, S. 3109. — [3]) Daselbst, S. 2043; vergl. das bezügl. Ref. d. JB., S. 2442.

im statischen Zustande und gerade auch in wässeriger Lösung ein *quarternäres Ammon-Ion* ist. Hierzu genügte nicht der Nachweis der neutralen Reaktion, sondern es bedurfte eingehender Untersuchungen über das elektrische Verhalten der Diazoniumsalze, des Nachweises der Existenz von wasserlöslichen, alkalisch reagierenden Diazoniumcarbonaten u. a. m. Es bedurfte ferner des Nachweises, daß sich Diazoniumsalze wie Kalium- und Ammoniumsalze verhalten, sowie der Untersuchungen über Diazoniumtrihaloide und des Beweises, daß in Diazoniumsalzlösungen wirklich das Ion $C_6H_5N_2$ als solches vorhanden sei. Damit ward nach dem Verfasser erst die Blomstrandsche Formel trotz Goldschmidts Arbeiten bewiesen. Auch den Einwand, die Diazospaltung sei durch diese Formel nicht zu erklären, glaubt der Verfasser durch den Nachweis, daß die Spaltung den intermediär erzeugten Pseudokörpern, den normalen oder Syn-Diazokörpern, zukomme, beseitigt zu haben. Bamberger habe in seiner Kritik die wichtigsten Tatsachen übergangen, deshalb hielt Verfasser diese Klarlegung für nötig. *Kb.*

A. Hantzsch. Zur Einwirkung von Zinkäthyl auf sogenannte Nitramine und Isonitramine[1]). — Phenylnitramine (Diazobenzolsäure) und Phenylisonitramin (Phenylnitrosohydroxylamin) in ätherischer Lösung vereinigten sich mit Zinkäthyl in ätherischer Lösung unter Bildung eines weißen, kristallinischen Additionsproduktes, welches ziemlich luftbeständig ist, aber beim Ansäuern das ursprüngliche Nitramin wieder regeneriert. Im ersteren Falle besteht das Produkt aus $C_6H_5.N_2O_2H + 4Zn(C_2H_5)_2$; im zweiten Falle aus $C_6H_5.N_2O_2H + 2Zn(C_2H_5)_2$. Ebenso bildet Benzolisonitramin ein Zinkäthyladditionsprodukt. Dagegen vermögen die von ihm derivierenden, isomeren Benzyläther sowie Phenylisonitraminmethyläther sich nicht mit Zinkäthyl zu verbinden. *Kb.*

A. Hantzsch. Berichtigungen über Diazokörper[2]). — Verschiedene Angaben über Diazokörper, welche sich in den Lehrbüchern von Bernthsen und Anschütz, sowie dem Handbuche von Beilstein befinden, werden vom Verfasser berichtigt. *Kb.*

Eug. Bamberger. Notiz über die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Oxime[3]). — Die von J. Mai[4]) aus 2 Mol. eines Oxims und 1 Mol. eines Diazokörpers unter Austritt von 1 Mol.

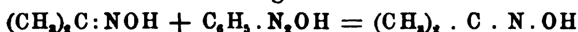
[1]) Ber. 32, 1722—1723. — [2]) Daselbst, S. 1717—1721. — [3]) Daselbst, S. 1546—1548. — [4]) Ber. 24, 3418; JB. f. 1891, S. 1166 u. Ber. 25, 1687; JB. f. 1892, S. 1294.

Wasser erhaltenen Verbindungen sind nach Beobachtungen des Verfassers den von ihm aufgefundenen Azohydroxyamiden,




$$Ar.N:N.\underset{\displaystyle OH}{N}.Alk$$ [1]

sehr ähnlich. Insbesondere bezüglich des Verhaltens der beiden Körperklassen gegen Ferrichlorid. Nach Ansicht des Verfassers vollzieht sich die Reaktion zwischen Diazohydrat und Oxim zunächst im Sinne der Gleichung:



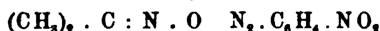

$$(CH_3)_2C:NOH + C_6H_5.N_2OH = (CH_3)_2.\underset{\displaystyle OH}{C}.\underset{\displaystyle N_2C_6H_5}{N}.OH$$

Das Anlagerungsprodukt kondensiert sich alsdann mit dem zweiten Molekül Oxim zu




$$\begin{array}{l}\quad (CH_3)_2C\;.\;N\;.\;OH\\(CH_3)_2.C:N\;.\;O\quad N_2.C_6H_5\end{array}$$

Die Ähnlichkeit der beiden Körperklassen tritt hauptsächlich bei denjenigen Verbindungen hervor, welche aus p-nitrierten Diazokörpern aufgebaut werden. So fällt z. B. aus einer Lösung von p-Nitrodiazobenzolacetat auf Zusatz von Acetoxim ein Niederschlag aus, der aus Benzol-Alkohol oder Aceton in hellgelben, glänzenden Blättchen kristallisiert. Schmelzp. 153 bis 154°. Die alkoholische Lösung wird durch Ferrichlorid blaugrün gefärbt; auf Zusatz von Kupferacetat scheidet sich ein kristallisierendes, gelbbraunes Kupfersalz ab. Von Alkalien wird der Körper mit tiefroter Farbe gelöst. Diese Verbindung, der vom Verfasser die Formel:

$$\begin{array}{l}\qquad CH_3\;.\;C\;.\;N\;.\;OH\\(CH_3)_2\;.\;C:N\;.\;O\quad N_2.C_6H_4.NO_2\end{array}$$

gegeben wird, zeigt also ein dem p-Nitrophenyl-azo-hydroxymethylamid,




$$CH_3.\underset{\displaystyle N_2.C_6H_4.NO_2}{N}.OH$$

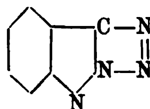
ganz ähnliches Verhalten. Die von Mai beschriebenen Körper werden nur durch Mineralsäuren sehr viel leichter, schon bei gewöhnlicher Temperatur, zersetzt. *Kb.*

Eugen Bamberger. Über eine neue Klasse von Diazoverbindungen (Triazolene). XXX. Mitteilung über Diazokörper [2]. — Ausgehend von einer früheren Arbeit über Iz-Amidoindazole [3])

---

[1]) Ber. 29, 103; JB. f. 1896, S. 1919; Ber. 30, 2283; JB. f. 1897, S. 2629. — [2]) Ber. 32, 1773—1797. — [3]) Ann. Chem. 305, 289; vergl. das bezügl. Referat in d. JB., S. 2215.

kommt Verfasser durch Untersuchung des eigenartigen Verhaltens des *Amidoindazols* zu salpetriger Säure zu einer neuen Körperklasse. Der Verfasser hat gefunden, daß alle Iz-Amidoindazole sich gleichartig beim Diazotieren verhalten und daß aus dem Amidoindazol je nach der Versuchsanordnung das Indazoldiazohydroxyd [1]) oder das *Anhydroindazoldiazohydroxyd* und dessen *Chlorhydrat* entstehen. Von diesen werden die beiden letzteren in der vorliegenden Arbeit untersucht. Verfasser legt dem Anhydroindazoldiazohydroxyd die Formel



bei, die sich direkt aus der Darstellung und den Eigenschaften ergibt. Das Anhydroindazoldiazohydroxyd oder *Indazoltriazolen* entsteht aus dem *Indazoldiazohydrat* durch Aufkochen mit Wasser oder durch verdünnte Salzsäure und Kaliumacetat. In ihrem chemischen Verhalten zeigen sie viele Ähnlichkeit mit vielen verwandten Körpern, so mit ihrer Stammsubstanz, dem Amidoindazol, durch die Bildung schwer löslicher Doppelverbindungen mit Silbernitrat, Sublimat und Brom; mit den echten Diazoverbindungen durch die Fähigkeit, in saurer, neutraler und alkalischer Lösung zu kuppeln. Äußerst leicht geht dies zwischen Triazolenen und aromatischen Basen oder Phenolen vor sich. Die neuen Diazoverbindungen sind sehr beständig, verpuffen schwach im Glühröhrchen und werden durch heißes Wasser sehr langsam zersetzt. Sie können daher aus Wasser umkristallisiert und mit Wasserdampf unter teilweiser Zersetzung destilliert werden. Ätzalkalien verändern diese Körper sehr rasch; der Verfasser konnte aber aus den abgeschiedenen Flocken Triazolen wieder regenerieren. In Mineralsäuren lösen sie sich, werden aber leicht durch Acetate und Alkali wieder abgeschieden. Ob sie in der Lösung als *Indazoldiazoniumchlorid* oder *Indazoltriazolenhydrochlorid* enthalten sind, bleibt unentschieden. Die tiefgelbe Farbe und saure Reaktion der Lösung deutet auf hydrolytische Dissoziation hin. Alkohol führt sie unter Aldehydbildung und Stickstoffentwickelung in Indazole über; konzentrierte Salzsäure spaltet besonders in Gegenwart von Kupferchlorür (bezw. Kupferpulver) in Stickstoff und *Chlorindazol*, Jodwasserstoff liefert *Jodindazol*. Bromwasserstoff liefert sieben Produkte mit Indazoltriazolen, indem er ring-

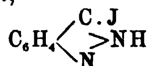
[1]) Ann. Chem. 305, 289; vergl. das bezügl. Referat in d. JB., S. 2215.

spaltend, reduzierend und bromierend wirkt. Der Verfasser konnte folgende Produkte feststellen: 1. *Indazol*, 2. *Bz-Monobromindazol*, 3. *Bz-Dibromindazol*, 4. *Pentabromdiindazol*, 5. *Iz-Bromindazol* (?), 6. saurer und basischer Körper, 7. stark saurer Körper. Bezüglich seiner physikalischen Eigenschaften ist Indazoltriazolen gewissen Azinen (α-Phentriazin) ähnlich. Das Indazoltriazolen besitzt außerdem ein ausgezeichnetes Kristallisationsvermögen, gelbe Farbe, löst sich leicht in organischen Solventien und heißem Wasser, ist mit Dampf flüchtig (Geruch) und wird durch Sonnenlicht verändert. Andere Körper werden erwähnt, die ihnen in einzelnen Eigenschaften gleichen, aber im ganzen weit abweichen, nur das Dihydroacylphentriazin [1]) ist ihm näher verwandt. Die methylierten Indazoltriazole, die aus den Homologen des Amidoindazols entstehen, zeigen dieselben Eigenschaften wie die Stammsubstanz. Im zweiten Teile der Mitteilung beschreibt Verfasser die Darstellungsmethoden und Eigenschaften der neuen Körper. Er erhält das *Indazoltriazolen* mit Wasser oder Salzsäure und Kaliumacetat als glänzende gelbe oder goldgelbe Nadeln, die ähnlich wie Jodblei stark flimmern. Es wird eine Reinigungsmethode und die Löslichkeit in Aceton, Eisessig u. s. w. angegeben. Die wässerige Lösung entwickelt beim Kochen zum Husten reizende Dämpfe. Die trockene Substanz reizt zum Niesen. Das *Hydrochlorid*, hergestellt durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung oder direkt durch Diazotieren des Amidoindazols in Gegenwart von konzentrierter Salzsäure stellt gelblichweiße Nadeln dar, deren Staub zum Niesen reizt. In der Lösung des Indazoltriazolens erzeugen Jodwismut, Jodkalium, Phosphorwolframsäure und Jod-Jodkalium Fällungen. Weiterhin werden das *Chloroplatinat*, weißgelbe Nadeln, die explosive *Silbernitratverbindung*, dünne, mikroskopische, schwach gelbe Nadeln, und das in schwach gelblichen, feinen Nadeln kristallisierende *Indazoltriazolenquecksilberchlorid* mit ihren Darstellungsmethoden beschrieben. Äußerst leicht rein zu gewinnen ist das *Indazoltriazolen-β-naphtol* [2]), leuchtend rote, seideglänzende, verfilzte Nadeln, die unter Zersetzung schmelzen und sich in heißem Äthyl- oder Amylalkohol und Xylol lösen. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich mit blauvioletter Farbe, die durch ein Salpeterkriställchen in Fuchsinrot und Himbeerrot übergeht. Verschieden von den gewöhnlichen β-Naphtolfarbstoffen ist die dunkelrote

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 51, 277, 280; JB. f. 1893, S. 1846. — [2]) Ann. Chem. 305, 354; vergl. das bezügliche Referat in d. JB., S. 2215.

Farbe der Natronlaugelösung desselben. *Indazolazodimethylanilin* erhielt Verfasser aus alkoholischer Lösung in prächtig violett leuchtenden Nadeln. Die wässerige Lösung des Indazoltriazolens scheidet auf Zusatz von Kalilauge nach einiger Zeit chamoisgelbe Flocken ab. Es folgen dann Angaben über die Schnelligkeit der Zersetzung durch heißes Wasser, verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure. Das *Jodindazol*,



entsteht analog dem Chlorindazol aus Indazoltriazolen und Jodwasserstoff in hellen, grünlichgelben, feinen Nadeln, die in wässeriger Lösung einen phenolartigen Geruch zeigen. Durch Erhitzen mit Bromwasserstoff werden die oben erwähnten Verbindungen erhalten: *Dibromindazol* in haarfeinen, seideglänzenden Nadeln, *Pentabromdiindazol* in farblosen, seideglänzenden, pilzartig verwachsenen Nadeln. *Bz-Bromindazol* [1]) erinnert in seinem Charakter ganz an das Indazol selbst. Indazoltriazolenhydrochlorid geht beim Erwärmen mit Alkohol in Indazol über. Es wird dann noch angegeben, wie sich aus Dimethyl-Iz-Amidoindazol über das Zwischenprodukt Dimethylindazoldiazohydroxyd, *Dimethylindazoltriazolen*, gewinnen läßt. Dies kristallisiert in seideglänzenden Nadeln von goldgelber Farbe, die zum Niesen reizen und bei raschem Erhitzen verpuffen. Dimethylindazoltriazolen entfärbt ätherische Jodlösung nicht, löst sich leicht in verdünnter Salzsäure. In dieser Lösung erzeugt Jodwismut-Jodkalium, Jod-Jodkalium, voluminöse, orangerote, grün schimmernde Niederschläge desgleichen geben Phosphorwolframsäure, Platinchlorid, Silbernitrat und Sublimat charakteristische Niederschläge. Ätzalkali scheidet dunkle, violettschwarze, metallisch grün schimmernde Flocken ab. Es kuppelt mit Phenolen und aromatischen Basen leicht. Der *β-Naphtolfarbstoff* wird als rotbraune Nadeln mit metallischem, grünem Oberflächenschimmer erhalten. Er löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit indigoblauer Farbe, die auch durch Salpeterkriställchen verändert wird. Endlich beschreibt Verfasser noch die Darstellungsweise des *monomethylierten Indazoltriazolens*, das er in hellgelben, feinen, atlasglänzenden Nadeln oder rechtwinkligen Kristallplatten erhielt. Es reizt zum Husten und verhält sich zu Alkalien wie das niedere Homologe. *Kb.*

Eug. Bamberger. Zur Geschichte der Diazoniumsalze [2]). — Verfasser wendet sich in dieser Mitteilung gegen die jüngst von

[1]) Ann. Chem. 227, 311; JB. f. 1885, S. 1095. — [2]) Ber. 32, 2043—2046.

Hantzsch veröffentlichten Berichtigungen [1]) über Diazokörper behufs Feststellung des wirklichen Tatbestandes. *Kb.*

Eug. Bamberger. Nochmals zur Geschichte der Diazoniumsalze [2]). — Verfasser unterzieht einige Äußerungen [3]) von Hantzsch zur Geschichte der Diazoniumformeln einer eingehenden Kritik. *Kb.*

E. Votoček und E. Zeníšek. Über eine elektrolytische Modifikation der Methoden von Sandmeyer und Gattermann [4]). — Verfasser, die bei der genannten Reaktion das Kupfer durch Platin oder Silber ersetzt hatten, erhielten schlechtere Ausbeuten. Als sie jedoch mit Eis gut gekühlte Diazolösungen mit Kupfersalzen unter Anwendung kupferner Elektroden der Einwirkung des Stromes unterwarfen, gelang es in salzsaurer Lösung leicht, den Diazorest durch Chlor zu ersetzen. Diazobenzolchlorid gab hierbei dieselben Produkte wie bei der Einwirkung von Cu_2Cl_2 und Cu, nämlich Chlorbenzol und Azobenzol. Bei Anwendung von überschüssiger Salzsäure und $CuCl_2$ als Kupfersalz konnte eine Ausbeute von 71 Proz. Chlorbenzol erzielt werden. In analoger Weise wurden Brombenzol, o-Chlortoluol, β-Chlornaphtalin, p-Chlortoluol bereitet. Ferrosalze und eiserne Elektroden vermochten Kupfersalze nicht zu ersetzen. Obige Reaktion soll noch näher studiert und auch auf Fluor- und Cyanderivate ausgedehnt werden. *Tr.*

W. E. Henderson. Reaktion der o-Diazobenzoësäure mit schwefliger Säure und Kupferpulver [5]). — Läßt man eine aus o-Aminobenzoësäure (5,0) mit Natriumnitrit (3,0) in schwefelsaurer Lösung ($6{,}0\,H_2SO_4 + 40\,H_2O$) hergestellte Diazolösung in 200 ccm einer kalten, gesättigten Lösung von schwefliger Säure, in der 30 g Kupferpulver suspendiert sind, einfließen, so entsteht *Dithiosalicylsäure*, $COOH.C_6H_4.S.S.C_6H_4.COOH$, die nach einiger Zeit ausfällt, besser aber durch Neutralisation mit Baryumcarbonat und Behandeln des Niederschlages mit Salzsäure erhalten wird. Die Säure ist identisch mit der von List und Stein [6]) beschriebenen. *Kb.*

O. Wallach. Über gemischte Diazoamidoverbindungen [7]). — Diazotierte 1,2-Amidobenzoësäure gibt mit Piperidin die *Verbindung* $\underset{[1]}{(COOH)}C_6H_4\underset{[2]}{-}(N{=}N{-}NC_5H_{10})$, welche weiße, bei 84° schmelzende

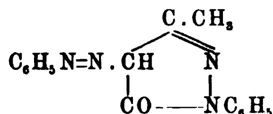
[1]) Ber. 32, 1717; vergl. diesen JB., S. 2438. — [2]) Ber. 32, 3633—3635. — [3]) Daselbst, S. 3135; vergl. diesen JB., S. 2437. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. 5, 485—486. — [5]) Amer. Chem. J. 21, 206—210. — [6]) Ber. 31, 1666; JB. f. 1898, S. 1790. — [7]) Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. 1899, Heft 2, S. 9—12; Ref. Chem. Centr. 70, II, 1050—1051.

Blättchen bildet. Das *Ammoniumsalz* ist in Äther unlöslich, das Silbersalz bildet farblose Nadeln. Die aus diazotierter 1,3-Amidobenzoësäure und Piperidin durch Paarung gewonnene *Verbindung* $\underset{[1]}{(COOH)}C_6H_4\underset{[3]}{(N{=}N{-}NC_5H_{10})}$ schmilzt bei 123° und die aus 1,4-Amidobenzoësäure erhaltene *Verbindung* $\underset{[1]}{(COOH)}C_6H_4\underset{[4]}{(N{=}N{-}NC_5H_{10})}$ unter Zersetzung bei 158°. Diazotiertes p-Amidophenol gibt mit Piperidin die *Verbindung* $\underset{[1]}{(OH)}C_6H_4\underset{[4]}{(N{=}N{-}NC_5H_{10})}$, welche bei 87 bis 88° schmilzt, und aus p-Anisidin erhält man die *Verbindung* $\underset{[1]}{(OCH_3)}C_6H_4\underset{[4]}{(N{=}N{-}NC_5H_{10})}$ in großen, gelben, bei 33 bis 34° schmelzenden, benzaldehydartig riechenden Kristallen. Die Reaktionsfähigkeit dieser Verbindungen ist der des *Benzoldiazopiperidids* analog. Läßt man Brom (1 Mol.) auf dieses in Schwefelkohlenstofflösung einwirken, so fällt aus der Lösung das *Bromhydrat des Benzoldiazopiperidids*, $C_6H_5{-}N{=}N{-}NC_5H_{10}.HBr$, aus, welches beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure neben Phenol bei 92° schmelzendes Tribromphenol gibt, während in der Schwefelkohlenstofflösung das *Bromid*, $\underset{[1]}{Br}{-}C_6H_4\underset{[4]}{(N{=}N{-}NC_5H_{10})}$, enthalten ist, das gelbe, bei 55° schmelzende Blättchen bildet und beim Erwärmen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure unter Bildung des bei 89° schmelzenden p-Dibrombenzols zerfällt, ein Beweis, daß das Bromatom in Parastellung zu dem stickstoffhaltigen Radikal getreten war. Um zu erforschen, wie sich Verbindungen mit besetzter Parastellung beim Bromieren verhalten, wurde p-Toluoldiazopiperidid bromiert und dabei das *Bromid*, $\underset{[1]}{(CH_3)}\underset{[3]}{(Br)}C_6H_3\underset{[4]}{(-N{=}N{-}NC_5H_{10})}$, in gelben, bei 52 bis 53° schmelzenden Kristallen erhalten, das beim Kochen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure das 1, 3, 4,-Dibromtoluol lieferte. Schließlich wurde noch das *Natriumsalz der Diazobenzolpiperididsulfonsäure*, $\underset{[1]}{(SO_3Na)}C_6H_4\underset{[4]}{(N_3C_5H_{10})}$, in wässeriger Lösung unter guter Kühlung mit Brom behandelt, der entstehende Niederschlag schnell abfiltriert, getrocknet, in Aceton gelöst, mit Petroläther gefällt und so das schon von Grieß beschriebene *Dibromdiazobenzolperbromid*, $\underset{[1]}{(NBr{-}NBr_2)}C_6H_3\underset{[3,4]}{(Br)_2}$, erhalten, das beim Kochen mit Alkohol bei 43 bis 44° schmelzendes 1, 2, 4-Tribrombenzol liefert und bei der Einwirkung von Ammoniak das mit Wasserdampf flüchtige, bei 62° schmelzende Diazobenzolimid gibt, welches beim Kochen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure Tri-

bromanilin, $C_6H_2(NH_2)_{[1]}(Br)_{3\,[2,4,6]}$, bildet. Die leichte Verdrängung der Sulfogruppe durch Brom in der Kälte ist hier sehr bemerkenswert. *Wt.*

Azoverbindungen.

Carl Bülow. Beitrag zur Kenntnis des [b-Anilinazo]acetessigesters (Acetylglyoxylsäureester-α-phenylhydrazons, Benzolazoacetessigesters) und seiner Derivate [1]). — Die aus Acetessigester darstellbaren fettaromatischen Azoverbindungen sind keine Hydrazone, sondern echte Azokörper der Formel $CH_3COCH(N{=}N{-}R)COOC_2H_5$. Ihre Farbkraft beruht auf der salzbildenden auxochromen CH-Gruppe. Die Acetessigesterkombinationen gehören in die Reihe der sauren Wollfarbstoffe; ist die zweite Komponente ein p-Diamin vom Typus des Benzidins, so entstehen substantive Farbstoffe. *Benzolazoacetessigester*, $C_6H_5N{=}NCH(COCH_3)COOC_2H_5$, entsteht auch aus Isodiazobenzolnatrium und Acetessigester in schwach alkalischer, wässeriger Lösung; aus seiner stark gelben Lösung in 1 proz. Natronlauge fällt Kohlensäure ihn unverändert wieder aus. Das Natriumsalz der freien Säure, $C_{10}H_9O_3N_2Na + 2H_2O$, aus verdünntem Alkohol in haarfeinen, weißgelben Nadeln kristallisierend, schmilzt bei 195°; aus Wasser scheidet es sich in breiten Blättern ab. Durch Zutropfen von Natronlauge zu seiner wässerigen Lösung entsteht das Dinatriumsalz, welches durch Kohlensäure in obiges Mono-Natriumsalz und durch Essigsäure in die freie Benzolazoacetessigsäure verwandelt wird. *Benzolazoacetessigsäurephenylhydrazon*, $C_6H_5N{=}N.CH[C(N_2HC_6H_5)CH_3]COOH$, ist schon von Japp und Klingemann [2]) aus Benzolazoacetessigsäurelösung und Phenylhydrazin erhalten und von ihnen als Acetylglyoxylsäureosazon, $CH_3C(N_2HC_6H_5)C(N_2HC_6H_5)COOH$, angesprochen worden. Letztere Verbindung ist die von Knorr [3]) aus Rubazonsäure erhaltene; sie bildet sich auch aus dem β-Phenylhydrazon der Acetylglyoxylsäure und Phenylhydrazin. — Beim längeren Erwärmen in saurer Lösung geht das Benzolazoacetessigsäurephenylhydrazon in das 1-Phenyl-3-methyl-4-benzolazo-5-pyrazolon,



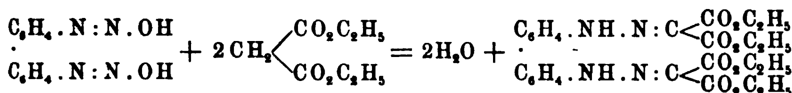
[1]) Ber. 32, 197—210. — [2]) Ann. Chem. 247, 206; JB. f. 1888, S. 1251 ff. — [3]) Ann. Chem. 238, 195; JB. f. 1887, S. 1696 ff.

über, dessen Methinwasserstoff durch Natrium ersetzbar ist. Es wird beim Lösen in verdünnter Natronlauge nicht, wie Knorr annahm, aufgespalten. Durch Erwärmen einer Lösung des Pyrazolons in konzentrierter Salpetersäure wird jeder Benzolkern einfach nitriert unter Bildung eines p-Dinitroproduktes. Das Pyrazolon entsteht auch aus Benzolazoacetessigsäureamid, $C_6H_5N{=}NCH(COCH_3)CONH_2$, durch Kochen in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin bei Gegenwart von Essigsäure; das Zwischenprodukt bei dieser Reaktion, das Benzolazoacetessigsäureamidphenylhydrazon, $C_6H_5N{=}NCH[C(N_2HC_6H_5)CH_3]CONH_2$, wird am besten gewonnen durch Erhitzen des Amids mit reinem Phenylhydrazin auf 110° bis zum Beginn der Ammoniakentwickelung; es schmilzt bei 186 bis 187°; in schwefelsaurer Lösung wird es durch Oxydationsmittel beim Erwärmen blaugrün, dann braunrot gefärbt. Benzolazoacetessigsäuremethylamid, $C_6H_5N{=}NCH(COCH_3)CONHCH_3$, kristallisiert aus Alkohol in glänzenden, grauweißen Nadeln mit dem Schmelzp. 150,5°. Das Benzolazoacetessigester-β-phenylhydrazon, $C_6H_5N{=}N.CH[C(N_2HC_6H_5)CH_3]COOC_2H_5$, geht sehr leicht in das oben beschriebene 1-Phenyl-3-methyl-4-benzolazo-5-pyrazolon über und war nur mit diesem vermischt darstellbar; es schmilzt bei 108 bis 109°. Der schon früher [1]) beschriebene p-Nitro-benzolazoacetessigester entsteht auch aus Benzolazoacetessigester und kalter, konzentrierter Salpetersäure und geht durch Kondensation mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung in 1-Phenyl-3-methyl-4-benzolazo-5-pyrazolon über. p-Nitrobenzolazoacetessigsaures Natrium (aus der Dinatriumverbindung durch Kohlensäure dargestellt) bildet beim Erhitzen mit Phenylhydrazin das p-Nitrobenzolazoacetessigsäure-β-phenylhydrazon, $NO_2C_6H_4N{=}NCH.[C(N_2HC_6H_5).CH_3]COOH$; es bildet ein orangefarbenes Kristallpulver. *Kühn.*

G. Favrel. Einwirkung der Bisdiazochloride des Benzidins, des o-Tolidins und des o-Dianisidins auf den Methyl- und Äthylester der Malonsäure [2]). — Fügt man zu der aus 18,4 g Benzidin erhältlichen verdünnten Diazochloridlösung 32 g Malonsäureäthyläther und setzt nach dem Umrühren einen Überschuß von Natriumacetat zu, so trübt sich die Flüssigkeit und scheidet einen rötlichen Niederschlag aus. Die Reaktion ist nach 24 Stunden beendet und die Ausbeute beträgt 36 g. Der Körper, der nach der Analyse

[1]) Ber. **31**, 3125; JB. f. 1898, S. 2525. — [2]) Compt. rend. **128**, 829—830; vergl. auch Compt. rend. **128**, 318; **127**, 116; JB. f. 1898, S. 2538 u. E. Wedekind, Ann. Chem. **295**, 324; JB. f. 1897, S. 2408.

Diphenyl-dihydrazonmalonsäureäthylester ist, kristallisiert aus heißem Toluol in gelben Blättchen vom Schmelzp. 178 bis 180°.



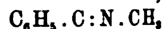
$$\begin{matrix} C_6H_4.N:N.OH \\ \cdot \\ C_6H_4.N:N.OH \end{matrix} + 2CH_2\begin{matrix} \diagup CO_2C_2H_5 \\ \diagdown CO_2C_2H_5 \end{matrix} = 2H_2O + \begin{matrix} C_6H_4.NH.N:C<^{CO_2C_2H_5}_{CO_2C_2H_5} \\ \cdot \\ C_6H_4.NH.N:C<^{CO_2C_2H_5}_{CO_2C_2H_5} \end{matrix}$$

Verwendet man jedoch zur Neutralisation der Reaktionsflüssigkeit Alkali, so fällt ein rötlichgelber, in Alkali unlöslicher Niederschlag aus, der sich nach dem Trocknen bei der geringsten Temperaturerhöhung zersetzt. Der Ester ist in wässerig-alkoholischen Alkalien unlöslich, geht aber bei Behandlung mit Natriumalkoholat in ein Dinatriumderivat über. Auf die gleiche Weise wurde auch der *Diphenyldihydrazonmalonsäuremethylester* dargestellt. Schmelzp. 217 bis 220°. o-Tolidindisazochlorid vereinigt sich mit den beiden Malonsäureestern zu: *Ditolyl-dihydrazonmalonsäuremethylester* vom Schmelzp. 210 bis 212° und *Ditolyldihydrazonmalonsäureäthylester* vom Schmelzp. 188 bis 190°. o-Dianisidindisazochlorid gibt mit den beiden Estern: *o-Dianisyldihydrazonmalonsäuremethylester* vom Schmelzp. 268 bis 270° und *o-Dianisyldihydrazonmalonsäureäthylester* vom Schmelzp. 190 bis 192°. *Kb.*

Carl Bülow. Über das (inact. b-p-Nitranilinazo)benzoylaceton und seine Abkömmlinge [1]). — Benzoylaceton läßt sich in alkoholischer alkalischer Lösung schnell und sicher mit „Nitrosaminrot" kuppeln. Fügt man zu Benzoylaceton, das in Alkohol gelöst ist, unter Kühlung eine 25 proz. Paste von p-Nitroisodiazobenzolnatrium (Nitrosaminrot der B. A. S. F.) und Sodalösung hinzu, so erhält man nach einiger Zeit das *[inakt. b-p-Nitranilinazo]-benzoylaceton*, $C_{16}H_{13}N_3O_4 = (1\text{-})NO_2 . C_6H_4(4) . N : N . CH\left(\begin{matrix} COCH_3 \\ COC_6H_5 \end{matrix}\right)$. Aus Alkohol, der etwas Essigsäure enthält, umkristallisiert, bildet es bräunlichgelbe, derbe, gezähnte Blätter vom Schmelzp. 141 bis 142°. In verdünnten Alkalien ist es beim gelinden Erwärmen mit violettroter Farbe löslich und fällt aus dieser Lösung auf Zusatz verdünnter Säuren wieder aus. Das *[inakt. b-p-Nitranilinazo]benzoylacetonkalium*, $C_{16}H_{12}N_3O_4K + 2H_2O = NO_2.C_6H_4.N:N.CK\left(\begin{matrix} COC_6H_5 \\ COCH_3 \end{matrix}\right)$, erhält man aus obigem Azokörper, wenn man diesen durch Erwärmen in 10 proz. Kalilauge auflöst. Große, rotviolett schimmernde Blättchen. Läßt man auf obiges Azoprodukt Monomethylamin einwirken, so entsteht von den beiden möglichen isomeren Körpern nur einer. Man er-

[1]) Ber. 32, 2637—2649; vergl. auch JB. f. 1898, S. 2525.

hält, wenn man eine warme alkoholische Lösung des Azokörpers mit mäßigem 33 proz. Methylamin versetzt, das *[inakt. b-p-Nitranilinazo]benzoylacetonmethylimid*, $C_{17}H_{16}N_4O_3$ (Formel I oder II).

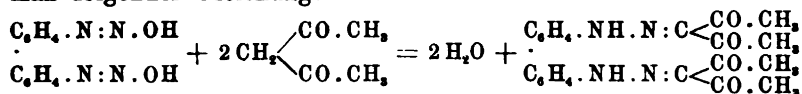




Orangefarbene Nadeln. Schmelzp. 155°. Ein *Nitranilinazobenzoylacetonphenylimid*, $C_{22}H_{18}N_4O_3$, erhält man, wenn man Nitranilinazobenzoylaceton mit Anilin erhitzt. Lange, orangebraune Nadeln. Schmelzpunkt 146°. Behandelt man Nitranilinazobenzoylaceton 15 Minuten mit reiner Salpetersäure bei 27°, so entsteht *[inakt. b-p-Nitranilinazo]nitrobenzoylaceton*, $C_{16}H_{12}N_4O_6 = NO_2.C_6H_4N:N.CH(COCH_3)COC_6H_4NO_2$. Durch Umkristallisieren aus 90 proz. Essigsäure und dann aus Alkohol erhält man den Nitrokörper in feinen, gelben, verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 198 bis 199°. Erhitzt man äquivalente Mengen von Nitranilinazobenzoylaceton und Phenylhydrazin in Eisessiglösung, so erhält man *zwei Verbindungen* von der Formel $C_{22}H_{17}N_5O_2$ vom Schmelzp. 211 bis 212° und 166 bis 167°. Die erstere betrachtet Verfasser als *1, 3-Diphenyl-4-[inakt. b-p-Nitranilinazo]-5-methylpyrazol*, die zweite als *1, 5-Diphenyl-3-methyl-4-[inakt. b-p-Nitranilinazo]pyrazol*. Die beiden Verbindungen sind strukturisomer und lassen sich nicht in einander überführen. Nitranilinazobenzoylaceton, mit schwefelsaurem Semicarbazid in wässerig alkoholischer Lösung zwei Stunden erhitzt, liefert *3 (5)-Phenyl-5 (3) methyl-4-[inakt. b-p-Nitranilinazo]pyrazol*, $C_{16}H_{13}N_5O_2$. Orangerote, glitzernde Kristalle. Schmelzp. 241°. Ein *3 (5)-Phenyl-4-[inakt. b-p-Nitranilinazo-5 (3)-methylisoxalon*, $C_{16}H_{12}N_4O_3$, erhält man, wenn Nitranilinazobenzoylaceton in wässerig alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin erhitzt wird. Lange, feine, orangefarbene Nadeln. Schmelzp. 192 bis 193°. Erhitzt man Nitranilinazonitrobenzoylaceton in Eisessig mit salzsaurem Hydroxylamin, so entsteht *3 (5)-p-Nitrophenyl-4-[inakt. b-p-Nitranilinazo]-5 (3)-methylisoxazolon*, $C_{16}H_{11}N_5O_5$. Braune Kristallnadeln, Schmelzp. 172°. Kocht man Nitranilinazobenzoylaceton 60 bis 80 Stunden mit 15 proz. HCl, so geht es zum Teil in braun glänzende Schüppchen vom Schmelzp. 221 bis 222° über. Durch Abspaltung einer Acetyl- und Benzoylgruppe scheint ein Hydrazon als Zwischenprodukt zu entstehen, aus dem durch weitere Zerlegung p-Nitrophenylhydrazin sich abtrennt, das dann mit noch unverändertem p-Nitranilinazobenzoylaceton unter Austritt von 2 Mol.

Wasser zu dem *2-p-Nitrophenyl-3(5)-methyl-4-[inakt. b-p-Nitranilinazo]-5(3)-phenylpyrazol*, $C_{22}H_{16}N_6O_4$, kondensiert wird. *Tr.*

G. Favrel. Einwirkung der Bisdiazochloride des Benzidins, des o-Tolidins und des o-Dianisidins auf Acetylaceton [1]). — Wie mit den Cyanessigestern [2]), so vereinigen sich auch die Bisdiazochloride mit Acetylaceton zu Verbindungen, welche als Hydrazone angesehen werden müssen. Behufs Kondensation wurde die aus 18 g Benzidin erhältliche, verdünnte Tetrazolösung mit 20 g Acetylaceton versetzt und nach lebhaftem Umrühren mit Natronlauge oder Soda neutralisiert. Das Produkt fällt hierbei als rötlicher Niederschlag aus. Ausbeute 38 g. In den üblichen Lösungsmitteln ist es unlöslich. Aus einer Lösung in heißem Anilin oder Nitrobenzol kristallisiert es dagegen in schönen Nadeln aus, welche nach dem Waschen mit Äther bei 258 bis 260° schmelzen. Die prozentische Zusammensetzung des Körpers entspricht der des *Diphenyldihydrazonacetylacetons*, entstanden gemäß folgender Gleichung:



$$\begin{matrix} C_6H_4.N:N.OH \\ \cdot \\ C_6H_4.N:N.OH \end{matrix} + 2\,CH_2{<}\begin{matrix}CO.CH_3\\CO.CH_3\end{matrix} = 2\,H_2O + \begin{matrix} C_6H_4.NH.N:C{<}\begin{matrix}CO.CH_3\\CO.CH_3\end{matrix} \\ \cdot \\ C_6H_4.NH.N:C{<}\begin{matrix}CO.CH_3\\CO.CH_3\end{matrix} \end{matrix}$$

Im Gegensatz zu den Dihydrazonen der Cyanessigester löst sich der Körper nicht in wässerigen Alkalien. Trotzdem läßt sich ein Dinatriumderivat desselben durch Behandlung mit Natriumalkoholat herstellen, das jedoch in Wasser unlöslich ist und durch dasselbe in Dihydrazon und Alkali gespalten wird. Das Natriumderivat konnte weder in ein Dimethyl- noch ein Benzoylderivat verwandelt werden. Ebensowenig wirkte Phenylhydrazin auf den Körper ein. *Ditolyldihydrazonacetylaceton*, kleine rote Nadeln vom Schmelzp. 250 bis 252°, und *Dianisyldihydrazonacetylaceton*, kleine rote Kristalle vom Schmelzp. 234 bis 235°, werden auf analoge Weise aus dem o-Tolidindisazochlorid, sowie dem Dianisidindisazochlorid und Acetylaceton erhalten. Die mit Lauge gefällten Kondensationsprodukte sind stets mit einer gewissen Menge eines roten Farbstoffs verunreinigt, dessen Untersuchung wegen der Schwierigkeit seiner Reinigung nicht beendet wurde und der wahrscheinlich ein Cykloformazylkörper ist. Die Entstehung dieses Nebenproduktes wird durch Neutralisation des Reaktionsgemisches mittels Natriumacetats vermieden, wodurch die Reaktion zwar viel langsamer verläuft, aber das Dihydrazon reiner ausfällt. *Kb.*

---

[1]) Compt. rend. 128, 318—319. — [2]) Daselbst 127, 116; JB. f. 1898, S. 2538.

Heinrich Goldschmidt und Emil Bürkle. Dynamische Untersuchungen über die Bildung der Azofarbstoffe[1]. III. Mitteilung[2]. — An einer größeren Reihe von Beispielen wurden geprüft: 1. Die Beziehungen zwischen der Bildungsgeschwindigkeit der Farbstoffe und der Stärke der angewandten Säure; 2. die Farbstoffbildung aus Salzen tertiärer Amine und Diazoniumsalzen; 3. die Geschwindigkeit der Farbstoffbildung in einem heterogenen System. *Kb.*

Ch. Gaßmann und R. Bernard. Über die Beziehungen zwischen der Konstitution der Farbstoffe und ihren Färbeeigenschaften[3]. — Unter Hinweis auf die Untersuchungen von Liebmann[4] teilen die Verfasser eigene Beobachtungen über den Einfluß der Substituenten auf die Nuance des Farbstoffes mit. An einigen Beispielen wird erörtert, daß Azofarbstoffe aus p-Nitraminen durch Einführung einer Methylgruppe in o-Stellung zur Amidogruppe ihren Farbstoffcharakter nach Gelb hin verändern, während bei Einführung einer Methoxylgruppe eine Änderung nach Blau hin erfolgt. Entgegengesetzte Beobachtungen wurden gemacht bei den Farbstoffen aus m-Nitraminen, bei denen durch Einführung einer Methylgruppe in o-Stellung zur Nitrogruppe der Farbstoffcharakter mehr nach Rot und bei Einführung einer Methoxygruppe mehr nach Gelb hin verändert wird. Ähnliche Verhältnisse wurden bei den die Chrombeize färbenden Azoderivaten konstatiert, so wird die braune Nuance der p-Nitrobenzol-azo-α-oxynaphtoësäure durch Einführung einer Methylgruppe in o-Stellung zur Diazogruppe und m-Stellung zur Nitrogruppe nach Orange hin verändert, andererseits wird durch Einführung einer Methoxylgruppe die braune Nuance noch tiefer. Weiterhin erwähnen die Verfasser noch die Farbstoffe, welche aus Nitro-p-xylidin, 5,2,1-Nitrotoluidin, und p-Nitranilin mit Salicylsäure gebildet werden. Auch hierbei bestätigt sich die erwähnte Regel. Weiteres Material zur Stütze dieser Behauptung wird in Aussicht gestellt. *Kb.*

Walther Löb. Die Elektrosynthese gemischter Azokörper[5]. — Über diese Arbeit wurde bereits im vorigen Jahre nach anderer Quelle[6] referiert. Es mögen deshalb aus der ausführlichen Mitteilung zur Ergänzung des zitierten Referates nur die durch

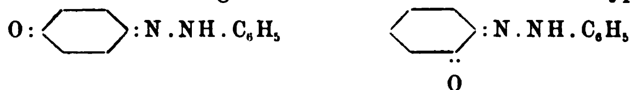
---

[1]) Ber. 32, 355—378. — [2]) Ber. 30, 670, 2075; JB. f. 1897, S. 2622 u. 2624. — [3]) Monit. scientif. [4] 13, I, 406—408. — [4]) Chemikerzeit. 22, 35—36: JB. f. 1898, S. 2546. — [5]) Zeitschr. Elektrochem. 5, 456—462. — [6]) Ber. 31, 2201; JB. f. 1898, S. 2539.

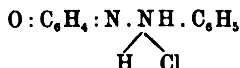
Elektrosynthese dargestellten Verbindungen erwähnt werden. A. *Einfache Azoverbindungen:* 1. o-Azotoluol, 2. m-Diamidoazobenzol, 3. p-Diamidoazobenzoldisulfosäure, 4. Tetramethyldiamidoazobenzol, 5. m-Azobenzoldisulfosäure, 6. p-Azotoluol-di-o-sulfonsäure. B. *Gemischte Azokörper:* 1. o-Toluolazobenzol, 2. Azobenzoësäurebenzylalkohol, 3. Azotoluolbenzoësäure, 4. m-Sulfoazobenzoësäure, 5. Amidoazobenzoësäure, 6. Amidoazosulfobenzoësäure; 7. Dimethylamidobenzolazobenzoësäure. *Kb.*

Walther Löb in Bonn. Verfahren zur Darstellung gemischter Azokörper. [D. R.-P. Nr. 102891][1]. — Die Komponenten der gemischten Azokörper werden in Form ihrer Nitroverbindungen in äquimolekularen Mengen in alkalischer Lösung der elektrolytischen Reduktion unterworfen. Die resultierenden Azokörper sollen als Farbstoffe oder Zwischenprodukte für die Farbstofffabrikation verwendet werden. Folgende Verbindungen wurden bisher dargestellt: *o-Toluol-azo-benzol*, *p-Toluol-azo-m-benzoësäure*, *Benzol-m-sulfo-azo-m-benzoësäure*, *p-Amidobenzolsulfo-azo-m-benzoësäure*, *p-Dimethylamidobenzol-azo-m-benzoësäure.* *Sd.*

R. C. Farmer und A. Hantzsch. Die Konstitution der sogenannten Oxyazokörper[2]. — Auf Grund ihrer Versuchsresultate kommen die Verfasser zu der Ansicht, daß alle sogenannten Oxyazokörper der Ortho- und der Parareihe in freiem Zustande Chinonhydrazone sind und demgemäß den beiden einfachsten Typen:



entsprechen. Sie sind aber Pseudosäuren[3], d. h., die aus ihnen ableitbaren Salze sind echte Oxyazobenzolsalze der Formel $NaO.C_6H_4.N:N.C_6H_5$. Auch die Konstitution der Chlorhydrate der sogenannten Oxyazokörper entspricht mehr dem Chinonhydrazontypus:

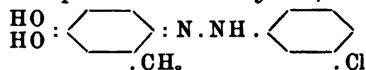


Das freie sogenannte Oxyazobenzol reagiert in wässerig-alkoholischer Lösung neutral auf Lackmus. Die Leitfähigkeitsmessungen haben ergeben, daß es selbst bei hoher Verdünnung nur in minimalem Grade ionisiert ist. Demnach ist dasselbe kein echtes Phenol, sondern ein Pseudophenol. Das p-Oxyazobenzolnatrium, $NaO.C_6H_4.N:N.C_6H_5 + 3H_2O$, fällt aus der Lösung des Chinonhydrazons in verdünntem Alkali auf Zusatz von konzentrierter

[1]) Patentbl. 20, 410. — [2]) Ber. 32, 3089—3101. — [3]) Vergl. Ber. 32, 3066.

Natronlauge in Form gelber Blättchen aus, die sich völlig klar in Wasser lösen. Die Leitfähigkeit des Natriumsalzes ist etwa ebenso groß, wie die von p-Cyan- oder p-Nitro-phenolnatrium. Die Hydrolyse ist also nicht stark. Auch die Bestimmung des hydrolytischen Zersetzungsgrades durch die Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat durch p-Oxyazobenzolnatrium ergibt einen Wert, der erkennen läßt, daß dieses Salz weit weniger hydrolysiert ist als Phenolnatrium. Das freie Oxyazobenzol müßte demnach ein stark saures Phenol sein. Mit Ammoniak bildet es bei Ausschluß ionisierend wirkender Lösungsmittel kein Ammoniumsalz. In Gegenwart von Wasser bewirkt indessen wässeriges Ammoniak eine Umlagerung in echtes Oxyazobenzol unter Bildung des Ammoniumsalzes, das aber nicht in festem Zustande isoliert werden konnte. Mit Acetanhydrid wird stets Oxyazobenzolacetat erhalten, wobei als Zwischenprodukt ein dem abnormen Hydrat entsprechendes Additionsprodukt auftritt. $C_6H_5.NH.N:C_6H_4:O + (CH_3CO)_2O = C_6H_5.NH.N:C_6H_4:(OCOCH_3)_2 = C_6H_5.N:N.C_6H_4.OCOCH_3 + CH_3COOH$. Die Synthese von Chinonhydrazonen aus Chinon und Hydrazonen war erfolglos. m-Oxyazobenzol, bei dem eine Umlagerung nicht angenommen werden kann, war weder durch Kondensation von Nitrosobenzol mit m-Amidophenol, noch durch Diazotierung von m-Amidophenol erhältlich. Den bekannten Chinonhydrazonhydraten (abnormen Hydraten) vom Typus $(HO)_2C_6H_4:N.NH.C_6H_5$, haben die Verfasser einige neue hinzugefügt, deren allgemeine Eigenschaften und Darstellungsmethoden beschrieben sind. Gewöhnliches Chinonphenylhydrazon, sowie das p-Chlor- und p-Bromderivat geben keine Hydrate. Durch Methylieren entstehen sowohl aus den Natrium- wie Silbersalzen ausschließlich Sauerstoffäther, Anisole; so liefert Chinon-p-chlorphenylhydrazon das p-Chlorbenzolazoanisol vom Schmelzp. 121°. Diese Äther lagern keine Benzolsulfinsäure an. Chinon-m-chlorphenylhydrazon verhält sich analog. Der Methyläther desselben, das *m-Chlorbenzolazoanisol*, kristallisiert in gelben Nadeln vom Schmelzp. 53°. *Chinon-o-tolylhydrazon*, $O:C_6H_4:N.NH.C_6H_4.CH_3$, dessen Schmelzpunkt sehr verschieden angegeben wird, wird aus o-Toluoldiazoniumchlorid bei 0° in Form seines Hydrates, bei Zimmertemperatur dagegen stets als Anhydrid erhalten. Das Hydrat schmilzt bei 66° und kristallisiert aus Benzol in gelben Blättchen. Das gleiche Hydrazon ist auch in geringer Menge erhältlich durch Kondensation von o-Nitrosotoluol mit p-Amidophenol. Der *Methyläther* kann sowohl durch Methylieren als auch durch Kondensation von Nitrosotoluol

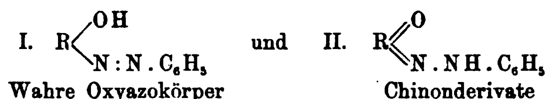
und p-Anisidin dargestellt werden und kristallisiert in braunen Nadeln vom Schmelzp. 59°. *Chinon-pseudocumolhydrazon* bildet ein bei 162° schmelzendes *Chlorhydrat*, aber kein Hydrat. Der Methyläther, das *Pseudocumolazoanisol*, kristallisiert in braunen Nadeln, Schmelzp. 89°. *Toluchinon-phenylhydrazon*, Schmelzp. 109°, gibt ein bei 185° sich zersetzendes *Chlorhydrat* und hieraus ein *Hydrat*, in dunkel orangefarbenen Kristallen vom Schmelzp. 90°. *o-Chlorchinon-phenylhydrazon*, aus Diazoniumchlorid und o-Chlorphenolnatrium erhältlich, schmilzt bei 88°, sein *Chlorhydrat* vom Schmelzp. 150° geht schon an feuchter Luft in ein unbeständiges Hydrat über. Schmelzp. 73°. *o-Nitrochinon-phenylhydrazon* bildet sogar mit Soda Salze, die durch Kohlensäure nicht zersetzt werden, aber weder ein Chlorhydrat noch ein Hydrat. *Toluchinon-m-chlorphenylhydrazon* wird aus m-Chlordiazoniumchlorid und alkalischem m-Kresol erhalten und kristallisiert aus Benzol in dicken, gelben Prismen vom Schmelzp. 104°. Das *Hydrat*,



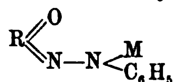
ist sehr beständig und bildet rote Nadeln vom Schmelzp. 76°. Benzoylchlorid verwandelt es in das *Benzoat*, $C_6H_5CO.O.C_6H_3(CH_3).N:N.C_6H_4Cl$, das aus Alkohol in gelben Nadeln kristallisiert. *Toluchinon-o-tolylhydrazon*, aus diazotiertem o-Toluidin und alkalischem m-Kresol, bildet ziegelrote Kristalle vom Schmelzp. 111°. Sein *Chlorhydrat* schmilzt bei 157°, sein *Hydrat* bei 83°. *o-Chlorchinon-o-tolylhydrazon* aus o-Toluoldiazoniumchlorid und alkalischem o-Chlorphenol, schmilzt bei 97° und sein *Chlorhydrat* bei 148°. Das gelbbraune Hydrat ist sehr unbeständig. *Chinon-p-Oxyphenylhydrazon*, $O:C_6H_4:N.NH.C_6H_4.OH$, reagiert neutral und bildet ein Hydrat. Sein Natriumsalz ist wenig hydrolysiert. Von o-Chinon-Hydrazonen der Benzolreihe wurden noch o-Toluchinonphenylhydrazon und Pseudocumochinonphenylhydrazon auf Salzbildung untersucht. Ersteres bildet wohl mit konzentrierter Lauge noch ein Salz, das aber durch Wasser wieder zersetzt wird. Letzteres ist selbst in warmem, überschüssigem Alkali unlöslich. Hydrate dieser o-Chinonderivate wurden nicht beobachtet. Die o-Chinonhydrazone der Naphtalinreihe zeigen noch weniger Neigung zur Salzbildung. *Kb.*

William McPherson. Über die Natur der Oxyazoverbindungen[1]. — Den Oxyazokörpern hat man seither zwei Formeln beigelegt:

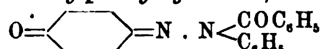
[1]) Amer. Chem. J. 22, 364—383.



In den letzten Jahren sind verschiedene Untersuchungen unternommen worden, um eine Entscheidung bezüglich der Konstitution der Oxyazokörper herbeizuführen. Verfasser liefert hierzu einen weiteren Beitrag durch das Studium über die Einwirkung der unsymmetrischen alkylierten und acylierten Phenylhydrazinderivate auf verschiedene o- und p-Chinone und einen Vergleich der entstandenen Kondensationsprodukte mit den freien Oxyazoverbindungen und deren Alkyl- sowie Acylderivaten. Es hat sich hierbei ergeben, daß allen p-Oxyazoverbindungen, deren Salzen, sowie deren Alkyl- und Acylderivaten die allgemeine Formel: $R<^{OH}_{N:N.C_6H_5}$ zukommt, und sie demnach als wahre Oxyazokörper aufzufassen sind, daß aber andererseits die o-Oxyazoverbindungen, sowie deren Acylderivate als Monohydrazone von o-Diketonen,



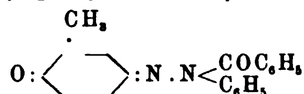
deren Alkylderivate hingegen als Azoverbindungen, $R<^{OR'}_{N:N.C_6H_5}$, aufzufassen sind. I. *Einwirkung von α-Acylphenylhydrazinen auf p-Chinone. Chinonbenzoylphenylhydrazon,*



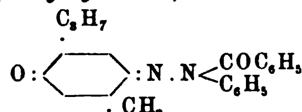
fällt als gelber Niederschlag aus, wenn man zu einer Lösung von 1,2 g α-Benzoylphenylhydrazinhydrochlorid [1]) in 300 ccm Wasser und einigen Tropfen Salzsäure eine Lösung von 0,5 g Benzochinon in 200 ccm Wasser zufügt. Es kristallisiert aus Benzol in gelben Nadeln oder Prismen vom Schmelzp. 171°. Beim Behandeln mit Zinkstaub in kalter, essigsaurer Lösung geht es quantitativ in Benzanilid und p-Amidophenol über. Mit Phenylhydrazin reagiert es sehr heftig, selbst in verdünnter alkoholischer oder essigsaurer Lösung erwärmt sich die Flüssigkeit noch unter Entwickelung von Stickstoff. Das beschriebene Chinonbenzoylphenylhydrazon ist isomer, aber nicht identisch mit dem aus p-Oxyazobenzol mittels der Schotten-Baumannschen Reaktion erhältlichen Benzoylderivat [2]), dem, entgegen den Ansichten von Goldschmidt [3]), die Formel $C_6H_5.CO.O.C_6H_4.N:N.C_6H_5$ zukommen

[1]) Ber. 26, 945; JB. f. 1893, S. 1954. — [2]) Ber. 6, 561; JB. f. 1873, S. 724. — [3]) Ber. 24, 2300 u. 25, 1324; JB. f. 1891, S. 1057; f. 1892, S. 1304.

muß. Kalte, konzentrierte Schwefelsäure sowie alkoholische Kalilauge spalten das Chinonbenzoylphenylhydrazon quantitativ in Benzoësäure und p-Oxyazobenzol. Dieselbe Wirkung übt verdünnte Salzsäure auf die Substanz in warmer, alkoholischer Lösung aus. Beide Isomere liefern also bei der Verseifung dieselben Produkte. *Chinonacetylphenylhydrazon*, $O:C_6H_4:N.N<^{COCH_3}_{C_6H_5}$, scheidet sich aus einer wässerigen Lösung von α-Acetylphenylhydrazinchlorhydrat [1]) auf Zusatz einer Lösung von Benzochinon in 10 proz. Alkohol aus und kristallisiert aus Benzol-Ligroin in gelben Nadeln. Schmelzp. 118°. Es ist isomer, aber nicht identisch mit dem Acetyl-p-oxyazobenzol [2]). *Toluchinonbenzoylphenylhydrazon*,



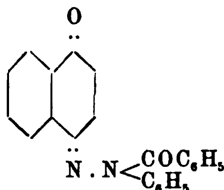
fällt als gelber Niederschlag aus, wenn man die Lösung von Toluchinon in verdünntem Alkohol zu einer Lösung von α-Benzoylphenylhydrazinsulfat in 10 proz. Alkohol hinzufügt. Es kristallisiert aus Benzol in kleinen, viereckigen, gelben Täfelchen. Schmelzp. 151°. Bei der Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure wird es in Benzanilid gespalten. Durch alkoholische Kalilauge wird es zu Benzolazo-o-kresol verseift. Es ist isomer und nicht identisch mit dem Benzoylderivat des Benzolazo-o-kresols [3]). *Thymochinonbenzoylphenylhydrazon*,



wurde erhalten beim Zusatz einer Lösung von α-Benzoylphenylhydrazinsulfat in 14 proz. Alkohol zu einer Lösung von Thymochinon in 33 proz. Alkohol, wobei gleichzeitig noch ein zweiter, aus Benzol in farblosen, bei 155° schmelzenden Nadeln kristallisierender Körper entstand. Die Trennung beider kann leicht mit kaltem Benzol bewirkt werden, welches nur den ersteren Körper löst. Das Thymochinonbenzoylhydrazon kristallisiert aus Benzol-Ligroin in gelben Tafeln, schmilzt bei 132°, ist in Chloroform und Benzol leicht, in Alkohol und Äther schwer löslich. Durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure wird es in Benzanilid gespalten. Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali entsteht

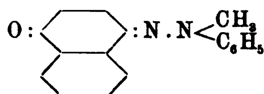
[1]) Ber. 27, 2964; JB. f. 1894, S. 2263. — [2]) Ber. 14, 2617; JB. f. 1881, S. 2617. — [3]) Ber. 17, 366; JB. f. 1884, S. 805.

Benzoësäure und Benzolazothymol. Es ist isomer, aber nicht identisch mit dem *Benzoylderivat des Benzolazothymols*, $C_6H_5CO.O.C_6H_2(C_3H_7)(CH_3).N:N.C_6H_5$, welches aus dem Benzolazothymol mittels der Baumannschen Reaktion erhalten wird und aus Alkohol in rötlichgelben Nadeln kristallisiert. Schmelzp. 115°.
α-Naphtochinonbenzoylphenylhydrazon,

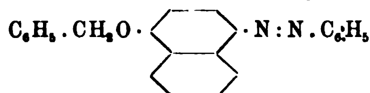


Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 2 g α-Naphtochinon in wenig Alkohol gelöst, dann in 1 Liter Wasser eingegossen und sogleich mit einer Lösung von 5 g α-Benzoylphenylhydrazin in 200 ccm 40 proz. Alkohol versetzt. Die Mischung wurde auf 70 bis 80° erhitzt und dann 24 Stunden bei Seite gestellt. Das Rohprodukt kristallisiert aus Benzol-Ligroin in gelben, seideartigen Nadeln vom Schmelzp. 161,5°. Es wird durch Zinkstaub und Essigsäure in Benzanilid und durch Verseifung mit alkoholischem Kali in Benzolazo-α-naphtol umgewandelt. Das Benzoylderivat des letzteren schmilzt bei 121,5° und ist demnach mit dem Chinonhydrazon isomer, aber nicht identisch. Die von Goldschmidt und Brubacher (l. c.) den acylierten Derivaten des Benzoylazo-α-naphtols beigelegten Formeln sind also unrichtig.

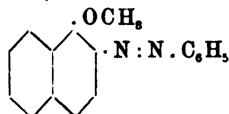
II. *Einwirkung eines alkylierten Phenylhydrazins auf p-Chinone.* Benzochinon und α-Methylphenylhydrazin geben in wässeriger Lösung unter Entwickelung von Stickstoff *Dimethyldiphenyltetrazon*. Benzochinon und α-Benzylphenylhydrazin liefern in verdünnter, wässeriger Lösung *Diphenylbenzyltetrazon*, $\frac{C_6H_5}{C_7H_7}>N.N:N.N<\frac{C_6H_5}{C_7H_7}$, das aus Benzol-Ligroin in farblosen Rhomboëdern kristallisiert. Schmelzp. 145° unter Zersetzung. Ähnlich reagieren Tolu- und Thymochinon mit den α-alkylierten Phenylhydrazinen. Naphtochinon hingegen vereinigt sich mit α-Methylphenylhydrazinsulfat in verdünnter, wässerig-alkoholischer Lösung unter Bildung von *α-Naphtochinonmethylphenylhydrazon*,



das sich aus Benzol-Ligroin in langen, amethystfarbenen Kristallen ausscheidet. Schmelzp. 118,5°. In Benzol und Chloroform leicht löslich, schwerer in Alkohol und Äther, unlöslich in kaltem Ligroin. Die Verbindung ist isomer, aber nicht identisch mit dem von Zincke und Bindewald[1]) dargestellten Methyläther des Benzolazo-α-naphtols. α-Naphtochinon und α-Benzylphenylhydrazinsulfat bilden *α-Naphtochinonbenzylphenylhydrazon*, das aus Benzol-Ligroin in gelben, dichroitischen Nadeln kristallisiert. Schmelzp. 136°. Der *Benzyläther* des *Benzolazo-α-naphtols*,



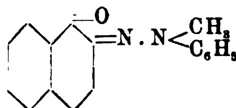
der aus Benzolazo-α-naphtol, Benzylchlorid und Natronlauge in alkoholischer Flüssigkeit dargestellt wurde, kristallisiert aus Benzol-Ligroin in rubinroten, monoklinen Kristallen vom Schmelzp. 102°. III. *Einwirkung der α-alkylierten und α-acylierten Phenylhydrazine auf β-Naphtochinon.* Das *Benzoylderivat des β-Naphtochinonphenylhydrazons* kann leicht dargestellt werden durch Zusatz von Benzoylchlorid zu einer alkoholischen Lösung des Hydrazons, welche außerdem noch 1 Mol. Natriumäthylat enthält. Es kristallisiert aus Benzol-Ligroin in gelben Nadeln, welche in Benzol leicht, in Alkohol schwer löslich sind und bei 191° schmelzen. Durch alkoholische Kalilauge oder konzentrierte Schwefelsäure wird es leicht in seine Komponenten zerlegt. Es ist identisch mit dem Produkt, welches durch Erwärmen von β-Naphtochinon mit α-Benzoylphenylhydrazinsulfat in wässerig-alkoholischer Lösung erhalten wird. Es folgt daraus, daß die Benzoylgruppe an Stickstoff gebunden ist. Das *Acetylderivat* des *Naphtochinonhydrazons* kann quantitativ erhalten werden durch Erhitzen des Hydrazons mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 100° während sechs Stunden. Wird β-Naphtochinonphenylhydrazon mit Methyljodid und Natriummethylat in alkoholischer Lösung behandelt, so entsteht der *Methyläther* des *β-Benzol-azo-α-naphtols*,



welcher auf Zusatz von Wasser ausfällt und aus Alkohol in rötlichgelben Tafeln kristallisiert, die in Benzol und heißem Alkohol leicht löslich sind und bei 95° schmelzen. Läßt man hingegen

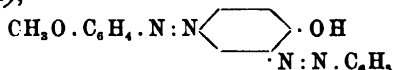
[1]) Ber. 17, 3026; JB. f. 1884, S. 871.

auf α-Methylphenylhydrazinsulfat in verdünnter essigsaurer, 70 bis 80° warmer Lösung β-Naphtochinon, in wenig Alkohol gelöst, allmählich einwirken und hält die Mischung zwei Stunden lang auf 80°, dann fällt beim Abkühlen *β-Naphtochinonmethylphenylhydrazon*



aus. Die Ausbeute beträgt nur 2 Proz. Es ist in Benzol sehr leicht, in Alkohol schwer löslich und kristallisiert aus letzterem Lösungsmittel in nadelförmigen Gebilden. Schmelzp. 134,5°. Aus diesen Tatsachen ergibt sich, daß β-Naphtochinonhydrazon ein Chinonderivat ist, das bei direkter Acylierung oder bei Behandlung mit Benzoylchlorid und Natriumäthylat Acylderivate gibt, in denen die Acylgruppe zweifellos an Stickstoff gebunden ist. Andererseits wird es mit Alkyljodiden und Alkali in Alkyläther umgewandelt, in denen die Alkylgruppe zweifellos an Sauerstoff gebunden ist. Wahrscheinlich werden sich alle o-Oxyazoverbindungen analog verhalten. *Kb.*

M. Krause. Über einige Oxyazokörper [1]). — Zu kryoskopischen Untersuchungen wurden die nachstehend angegebenen Oxyazoverbindungen dargestellt: *p-Methoxybenzolazophenol*, $HO.C_6H_4.N:N.C_6H_4.OCH_3$, das durch Kombination von diazotiertem p-Anisidin mit Phenol entsteht, kristallisiert aus verdünnter Essigsäure in karminroten, glitzernden Blättchen, die bei 120° orangegelb werden und bei 142° schmelzen. *Benzolazo-(2)-p-methoxybenzolazo-(4)-phenol-(1)*,



das durch Kombination von Diazobenzolchlorid mit dem vorstehenden Monoazokörper entsteht, kristallisiert aus verdünnter Essigsäure in glänzenden, chokoladebraunen Nadeln vom Schmelzp. 117°. Das auf ähnliche Weise gewonnene *Benzolazo-(2)-p-äthoxybenzolazo-(4)-phenol-(1)* bildet braungelbe Kristalle vom Schmelzp. 142°. *o-Methoxybenzolazophenol*, das analog der p-Verbindung erhalten wurde, bildet braungelbe, diamantglitzernde Kristalle vom Schmelzp. 146 bis 147°. Die Überführung des Körpers in eine Disazoverbindung gelang indessen nicht. Durch Kombination von Diazobenzolchlorid mit p-Chlorphenol entstand *p-Chlor-o-benzolazophenol*, das in rotgelben Nadeln kristallisiert. Schmelz-

[1]) Ber. 32, 124—127.

punkt 110 bis 111°. Um zu dem o-Oxyazobenzol zu gelangen, hat Verfasser Nitrosobenzol mit o-Amidophenol kondensiert [1]). Das Hauptprodukt der Reaktion war indessen *Triphendioxazin*, $C_6H_4<{N \atop O}>C_6H_2<{O \atop N}>C_6H_4$. In geringer Menge konnte hierbei noch ein zweiter Körper isoliert werden, der wahrscheinlich das gewünschte o-Oxyazobenzol war, dessen Menge jedoch weder zum Umkristallisieren noch zur Analyse ausreichte. *Kb.*

Raphael Meldola und William Arthur Williams. Notizen über Polyazoverbindungen [2]). — Das von Meldola [3]) dargestellte *p-Nitrobenzolazophenol* schmilzt nicht bei 184°, wie früher angegeben, sondern bei 213 bis 216°. Die *Benzoylverbindung* desselben bildet dünne, orangefarbene Nadeln vom Schmelzp. 195°; die *Acetylverbindung* matte, orangefarbene Nadeln vom Schmelzp. 147°. Das entsprechende *Amidobenzolazophenol* schmilzt entgegen früheren Angaben nicht bei 181°, sondern bei 186°, und bildet ein schwer lösliches Sulfat, das in silberglänzenden Schuppen mit 3 Mol. Wasser kristallisiert. Durch Acetylieren der Base mit Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht neben dem Monoacetylderivat auch ein Diacetylderivat. Das erstere, das am Stickstoff acetyliert ist, bildet kleine, matt orangefarbene Nadeln vom Schmelzp. 203°, das letztere kristallisiert in breiten, orangefarbenen Schuppen vom Schmelzp. 236 bis 237°. Die *Disazoverbindung*, $C_6H_4(N_2.C_6H_4OH)_2$, kristallisiert anscheinend nicht, gibt aber beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat ein *Diacetylderivat*, das aus Nitrobenzol in goldgelben Tafeln vom Schmelzp. 246 bis 248° kristallisiert. Das von Wallach und Schulze [4]) dargestellte Amidobenzolazophenol ist ein m-Derivat. Durch Behandlung des p-Amidobenzolazophenols mit verdünnter Schwefelsäure und Natriumbichromat bei niederer Temperatur wird es gespalten unter Bildung von Amidobenzoldiazodichromat einerseits und Chinon andererseits. *Kb.*

Alf. Werner und Edm. Stiasny. Über Nitroderivate des Azo-, Azoxy- und Hydrazobenzols [5]). — Da sich seit den Untersuchungen von Gerhardt und Laurent [6]) über diesen Gegenstand viele sich widersprechende Angaben [7]) in der Literatur vorfinden, geben die Verfasser, indem sie diese Arbeiten kritisieren, einen Überblick über die heutigen Kenntnisse dieser Nitroprodukte.

[1]) Ber. 30, 988; JB. f. 1897, S. 2631. — [2]) Chem. News 80, 263. — [3]) JB. f. 1885, S. 1053. — [4]) Ber. 15, 3021; JB. f. 1882, S. 584. — [5]) Ber. 32, 3256—3282. — [6]) Ann. Chem. 75, 73; JB. f. 1849, S. 442. — [7]) Ann. Chem. 255, 311, 315; JB. f. 1889, S. 1111.

Sie weisen nach, daß der von Laurent und Gerhardt und von Janowsky[1]) bestätigte Körper kein einheitliches *p-Nitroazobenzol* ist. Ebenso stellt das Janowskysche *o-Nitroazobenzol* ein Gemisch dreier *p-Nitroprodukte* dar. Das *m-Nitroazobenzol* ist von Meldola und Hanes[2]) und von Bamberger hergestellt worden. Das *p-Dinitroazobenzol* von Gerhardt und Laurent läßt sich ganz rein durch Kochen mit Eisessig und Chromsäure gewinnen in langen, flachen, glänzenden, roten Nadeln. Das *Dimetadinitroazobenzol* von Janowsky war ein Gemenge, da es nicht, wie von den Verfassern, auf anderem Wege in rötlichen, chamoisfarbenen Nadeln erhalten worden war. Auch das von Janowsky als *o-p-Dinitroazobenzol* genannte Produkt war unreines *p-Dinitroazobenzol*, das die Verfasser durch Nitrieren des sogenannten *o-Nitroazobenzols* herstellten. Endlich ist das *m-Dinitroazobenzol* von Janowsky auch ein p-Produkt und sein zuletzt angegebenes Nitroprodukt ist jedenfalls *p-Dinitroazoxybenzol*. Nach den Verfassern wären also nur das *p-Dinitroazobenzol*, das *3,3'-Dinitroazobenzol*[3]) und das *2,4-Dinitroazobenzol*[3]) bekannt. Weiterhin setzen die Verfasser auseinander, daß von den *Trinitroprodukten* das *Trinitroazobenzol* von Petriew nach Klinger und Zuurdeeg ein Gemisch von verschiedenen *Trinitroazoxybenzolen*, das *Trinitroazobenzol* vom Schmelzp. 170° von Janowsky unreines *Dinitroazoxybenzol*, das bei 124° schmelzende Derivat nach Klinger und Zuurdeeg ein Gemisch von *Trinitroazoxybenzolen* ist, während das bei 160° schmelzende Produkt je nach den Versuchsbedingungen entweder *p-Dinitroazoxybenzol* oder *p-Trinitroazoxybenzol* sein kann. Das *Trinitroazobenzol* vom Schmelzp. 185° ist *p-Dinitroazoxybenzol*. Nach den Verfassern sind heute sicher bekannt das in roten Nadeln kristallisierende *2,4,4'-Trinitroazobenzol*[4]) von Willgerodt, sowie das ganz ähnliche *2,4,3'-Trinitroazobenzol*, das von Klinger und Zuurdeeg hergestellt wurde. Von denselben Autoren ist auch das *2,2',4'-Trinitroazobenzol* in orangefarbenen Nadeln dargestellt worden. Die Konstitution wurde auf synthetischem Wege ermittelt durch Kondensation von Nitrophenylhydrazin und Dinitrochlorbenzol. Das *2,4,6-Trinitroazobenzol* ist von Fischer synthetisch dargestellt worden. Die Verfasser gehen dann zu *Nitroazoxybenzolen* über, von denen die Konstitution der beiden *Monoderivate* von Zinin[5]) festgestellt ist. Eine von Zinin

[1]) Monatsh. Chem. **7**, 135; JB. f. 1886, S. 1123. — [2]) Chem. News **69**, 308; JB. f. 1894, S. 2234. — [3]) J. pr. Chem. [2] **37**, 352; JB. f. 1888, S. 1372. — [4]) J. pr. Chem. [2] **42**, 127; JB. f. 1890, S. 1106. — [5]) Ann. Chem. **114**, 218; JB. f. 1860, S. 408.

durch Reduktion aus *o-Nitroazoxybenzol* erhaltene Verbindung[1]) wurde von den Verfassern als einfachster Repräsentant der Aznitrokörper, *Phenylaznitrosobenzol*, das durch Reduktion *Phenylazimidobenzol* liefert, erkannt. Von den *Dinitroazoxybenzolen* ist nur das symmetrische *Dimetaderivat*[2]) bekannt. Von den Verfassern wurde durch Oxydation des *p-Dinitroazobenzols* mit rauchender Salpetersäure das *p-Dinitroazoxybenzol* dargestellt, das in schwefelgelben Nadeln kristallisierte, während Lobry de Bruyn orangerote Nadeln und den Schmelzp. 211° für diesen Körper angibt. Weiterhin wird nachgewiesen, daß bei energischer Nitrierung des Azobenzols sich im wesentlichen *Nitroazoxybenzole* bilden. *Nitrohydrazobenzole.* Nachdem die Untersuchungen von Lermontow, Janowsky und Willgerodt näher besprochen sind, wird das Resultat der Untersuchungen erwähnt. Es hat sich ergeben, daß die *Nitrolsäuren* von Janowsky bezw. die Willgerodtschen *Azhydroxyazoverbindungen* nicht existieren, und daß durch Reduktion der *Nitroazoxy-* und *Nitroazokörper* die *Hydrazokörper* entstehen. Auch die Annahme, daß die Reduktion an der Nitrogruppe beginnt, wird als irrtümlich bewiesen, da einzelne aus Hydrazinen und o-p-Dinitrochlorbenzol gewonnene Körper dieselben Eigenschaften zeigen, wie die durch Reduktion gewonnenen Hydrazokörper. Nur solche Hydrazokörper sind löslich in Alkali, die beide Parastellungen besetzt haben. Als Beweis für die Reduktion der Nitrogruppen führt Willgerodt die Unfähigkeit, in *Azonitrosoverbindungen* überzugehen, an; diese Reaktion tritt aber nur bei einem Teile der *Hydrazokörper* mit orthoständigen Nitroresten ein. Wie die Versuche ergeben, schränkt der Eintritt einer Nitrogruppe in den zweiten Kern eines *o-nitrierten Hydrazobenzols* diese Reaktion sehr ein oder hebt sie auf. Die Verfasser beginnen den experimentellen Teil durch die Beschreibung der Herstellungsmethoden[3]) des *p-Nitroazobenzols* und des *o-Nitroazobenzols.* Das sog. p-Produkt, rötlichgelbe Nadeln, bildet, wie Analyse und Reduktion ergeben, ein Gemisch von *p-Nitroazobenzol*, *p-Nitroazoxybenzol*, vielleicht in molekularen Mengen, und p-Dinitroazobenzol. Da das sog. o-Nitroprodukt bei weiterem Nitrieren *p-Dinitroazoxybenzol* liefert, so ist es ein ähnliches Gemisch wie das p-Produkt. Bei der viel einfacher verlaufenden Nitrierung von *Azoxybenzol* entsteht *o-* und *p-Mononitroazoxybenzol*[4]). Aus dem o-Nitroazoxybenzol wurde durch Reduktion nach Zinin ein Produkt erhalten,

[1]) Ann. Chem. 114, 222; Monatsh. Chem. 7, 129; s. oben. — [2]) Ber. 18, 2552; JB. f. 1885, S. 1076. — [3]) Monatsh. Chem. 8, 56; JB. f. 1887, S. 1101. [4]) Ann. Chem. 38, 222.

das mit Zinnchlorür und Salzsäure das *Phenylazimidobenzol* in perlmutterglänzenden Blättchen lieferte. Durch diese leichte Sauerstoffabgabe wird das Zininsche Produkt in seiner Natur als *Phenylaznitrosobenzol* angesehen. Die Verfasser erhielten weiterhin das *p-Dinitroazobenzol*, Schmelzp. 121 bis 122°, in roten, flachen Nadeln durch Nitriren in der Kälte und das *p-Dinitroazoxybenzol* in derben, schwefelgelben, nadelförmigen Kristallen durch Nitrieren bei gewöhnlicher Temperatur, Schmelzp. 192°. Durch Reduktion mit Schwefelammonium entsteht aus beiden das *p-Dinitrohydrazobenzol*, ein intensiv gelb gefärbter, kristallacetonhaltiger Körper, der durch Kochen mit Essigsäureanhydrid gereinigt werden kann und sich in Alkali mit kornblumenblauer Farbe löst; Schmelzp. 234°. Benzoylierung blieb erfolglos. Die Acetylierung gelang. Das *m-Dinitroazoxybenzol* bildet kleine, nadelförmige Kristalle vom Schmelzp. 143°. Die Reduktion desselben führte zu einem in chamoisfarbenen Nadeln kristallisierenden Körper. *o-p-Dinitroazobenzol* wurde als dunkel orangeroter Körper erhalten. *o-p-Dinitrohydrazobenzol*, Schmelzp. 117°, bildet mit Alkali in alkoholischer Lösung *Phenylnitroaznitrosobenzol*. Aus dem *2,4-Dinitroazobenzol* erhielten die Verfasser durch rauchende Salpetersäure *2,4,4'-Trinitrazoxybenzol*. Das nach früherer Vorschrift[1]) aus Azobenzol hergestellte Nitrierungsgemisch gab beim Eingießen in Wasser ein rot orangegefärbtes Pulver, das *o-* und *m-Trinitroazoxybenzol*, sowie das *p-Trinitroazoxybenzol*, schwefelgelbe Nadeln, Schmelzp. 135 bis 136°, enthielt. Die beiden ersteren Trinitroprodukte wurden durch ihre Eigenschaft, in warmem und kaltem Aceton sich im umgekehrten Verhältnis zu lösen, in das in blendend weißen, perlmutterglänzenden Blättchen kristallisierende *o-Produkt*, Schmelzp. 192°, und in das prächtige, gelbe Kristalle bildende *m-Produkt*, Schmelzp. 178°, getrennt. Die *Hydrazoverbindung*[2]) der *2, 4, 4'-Trinitroprodukte* wurde in hell rotgelben Nadeln, Schmelzp. 212°, erhalten. Aus ihr wurde das *2,4,4'-Trinitroazobenzol* durch Oxydation in Acetonlösung mit gelbem Quecksilberoxyd in roten Nadeln erhalten, die beim Erhitzen explodierten. Daraus wird das *2,4,4'-Trinitroazoxybenzol*[3]) in gelben Nadeln erhalten und die Identität mit dem durch Nitrieren aus Azobenzol erhaltenen Körper nachgewiesen. Bei unvollständiger Reduktion desselben erhält man ein einheitliches molekulares Gemisch von *Azo-* und *Azoxykörpern* in prächtig roten Nadeln. Dies

---

[1]) Ann. Chem. 255, 331; s. oben. — [2]) Ber. 29, 1834; JB f. 1896, S. 1895. — [3]) Ann. Chem. 255, 330; s. oben.

Gemisch kann auch künstlich hergestellt werden. Durch weitere Reduktion erhielten die Verfasser den *Hydrazokörper*, aus dem sich durch Oxydation der Azokörper erhalten läßt. Dasselbe Verhalten zeigt auch der aus *Diparadinitroazobenzol*[1]) erhaltene Azoxykörper, dessen Identität mit *2,4,4'-Trinitroazoxybenzol* sich auf verschiedenen Wegen nachweisen ließ. Es werden dann die *2,4,3'-Verbindungen* besprochen. Nach genau von den Verfassern angegebener Vorschrift wird der *Hydrazokörper* aus m-Nitrophenylhydrazin und Dinitrochlorbenzol erhalten und daraus durch Oxydation der mit dem von Klinger und Zuurdeeg hergestellten *Trinitroazokörper* identische Körper in roten Nadeln hergestellt. Aus diesem wurde der *Azoxykörper* in schönen, gelben Aggregaten erhalten. Der *Hydrazokörper der 2,4,2'-Verbindungen*[2]) wird als hellgelber, in Nadeln kristallisierender Körper beschrieben, der identisch ist mit dem früher aus Azoxykörpern erhaltenen. Durch Oxydation wurde der *Azokörper* erhalten, dessen Analyse schwierig war. Bei Einwirkung von Salpetersäure und Chromsäure auf die Hydrazoverbindung oder Salpetersäure auf den Azokörper bildet sich wahrscheinlich *2,4,2'4'-Tetranitroazobenzol*, orangerote, feine Nadeln, die wegen ihrer Explosivität nicht zu analysieren waren. *2,4,2'-Trinitroazobenzol* kann auch durch Reduktion des Azoxykörpers mit Schwefelammonium in Acetonlösung gewonnen werden. *Kb.*

Société de produits chimiques et d'explosifs Bergés, Corbin u. Co. in Grenoble. Verfahren zur Herstellung von Chloratsprengstoffen. [D. R.-P. Nr. 100522 u. 100523][3]). — Man löst ein aromatisches Nitro- oder Azoderivat in einem pflanzlichen oder tierischen Öl und knetet die Lösung mit fein gepulvertem Chlorat (mit oder ohne Zusatz von Kohle oder eines Kohlehydrates). Oder man löst zur Gewinnung des *Sprengstoffes* Azobenzol, Oxyazobenzol, Amido- oder Diamidoazobenzol in Mineralöl (Vaselineöl) und mengt dann Chlorat bei. *Sd.*

J. T. Hewitt. Über die Darstellung von Benzolazo-o-nitrophenol[4]). — Benzolazophenol geht nach Beobachtungen von Nölting[5]) beim Nitrieren in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure in p-Nitrobenzolazophenol über. Verfasser konstatierte hingegen, daß beim Nitrieren mit einer verdünnten Salpetersäure (20 ccm Säure vom spez. Gew. 1,36 und 60 ccm Wasser) bei 40°

[1]) Ann. Chem. 255, 336; s. oben. — [2]) Ber. 22, 2803; JB. f. 1889, S. 1274. — [3]) Patentbl. 20, 21. — [4]) Chem. News 80, 301. — [5]) Ber. 20, 2997; JB. f. 1887, S. 1095.

das *Benzolazo-o-nitrophenol* vom Schmelzp. 128,5° entsteht. Dieser Unterschied im Verhalten ist darauf zurückzuführen, daß Nölting ein Sulfat des Benzolazophenols nitriert, dem wahrscheinlich die Konstitution eines Chinonhydrazons zukommt, während Verfasser das Benzolazophenol in einer solchen Verdünnung nitriert, in der Salzbildung ausgeschlossen ist. Diese Resultate stehen im Widerspruch mit Hantzschs Formulierung[1]) der freien Azophenole als Chinonhydrazone, denn einerseits sind die Phenole leichter substituierbar als der Benzolkern und andererseits ist es sehr wahrscheinlich, daß die Aminoderivate des Benzols gewiß leichter substituierbar sind als Chinone. *Kb.*

Paul Starke. Über o-Azoxy-, o-Azo-, o-Hydrazoanisol und über Dianisidin[2]). — Verfasser hat Dianisidin und die Azoderivate des o-Nitroanisols näher untersucht. o-Nitroanisol wird beim Kochen mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung zu *o-Azoxyanisol* reduziert, das aus Methylalkohol in orangegelben Prismen kristallisiert, bei 81° schmilzt, in Säuren und Alkalien unlöslich, in Alkohol, Äther, Benzol dagegen leicht löslich ist. Durch Reduktion des o-Nitroanisols mit Natriumamalgam in methylalkoholischer Lösung wird *o-Azoanisol* erhalten, das aus Methylalkohol in orangeroten Prismen kristallisiert. Es löst sich leicht in konzentrierter Salzsäure, heißem Alkohol, Äther, Benzol, schmilzt bei 141° und ist unzersetzt destillierbar. Durch Behandlung des Azoanisols in ammoniakalisch-methylalkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff geht es in *o-Hydrazoanisol* über, das auf Zusatz von Wasser ausfällt. Es bildet farblose, an der Luft leicht gelb bis rot werdende Blättchen vom Schmelzp. 102°. Derselbe Körper kann auch direkt aus o-Nitroanisol dargestellt werden durch Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge. Das Hydrazoanisol lagert sich beim Zusammenreiben mit Salzsäure in *Dianisidin* um. Die Base kristallisiert aus Wasser in farblosen Blättchen, die sich alsbald violett färben. Schmelzp. 131,5°. Die Salze der Base sind farblos und in Wasser löslich, mit Ausnahme des Chromates. *Neutrales salzsaures Dianisidin* stellt Prismen dar und gibt beim Kochen mit Wasser Salzsäure ab unter Bildung eines schwerer löslichen, basischen Salzes. Das *Chloroplatinat* scheidet sich in gelblichen, rhombischen Prismen aus, die in Alkohol oder Äther kaum löslich sind. *Neutrales Dianisidinsulfat* kristallisiert in kurzen, harten Nadeln, die kein Kristallwasser enthalten.

---

[1]) Ber. 32, 3089; vergl. diesen JB., S. 2451. — [2]) J. pr. Chem. [2] 59, 204—227.

100 Tle. Wasser lösen bei 100° 4,17 g des Salzes
100 „ „ „ „ 20° 1,12 „ „ „

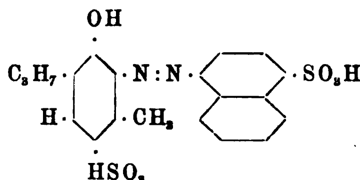
Neutrales Dianisidinchromat fällt als braunes Kristallpulver aus. *Neutrales Dianisidinoxalat* bildet farblose Prismen, die alsbald bläulich werden, kein Kristallwasser enthalten und in heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich sind. *Diacetyldianisidin* entsteht beim Erwärmen von Dianisidin mit Acetanhydrid und kristallisiert aus Eisessig in farblosen Prismen vom Schmelzp. 231°. In Wasser und Äther unlöslich, in Alkohol, Benzol schwer, in Chloroform, Aceton und Eisessig leichter löslich. *Dibenzoyldianisidin* kann sowohl durch Kochen von Dianisidin mit Benzoylchlorid, als auch nach der Schotten-Baumannschen Methode dargestellt werden. Es kristallisiert aus Eisessig in farblosen Prismen, die bei 236° schmelzen. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig. *Dianisidinharnstoff* bildet sich beim Einleiten von Phosgengas in die benzolische Lösung von Dianisidin. Wegen allzu großer Schwerlöslichkeit in den üblichen Solventien konnte der Körper nicht kristallinisch erhalten werden. Beim Erhitzen zersetzt er sich. Mit Schwefelkohlenstoff vereinigt sich Dianisidin in alkoholischer Lösung und in Gegenwart von Kalihydrat beim Erwärmen zu *Dianisidinthioharnstoff*, der, wie das vorausgehende Derivat, amorph ist. Derselbe Körper läßt sich auch durch Umsetzung des salzsauren Dianisidins mit Rhodanammonium darstellen. Wird Diacetyldianisidin in Mischung mit Eisessig unter Kühlung zu Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 zugesetzt, so entsteht das *Diacetyldinitrodianisidin*, das aus Eisessig in kurzen, tafelförmigen, gelben Prismen kristallisiert, die bei 220° anfangen, sich zu zersetzen. Unlöslich in Wasser und Benzol, schwer in Chloroform, leicht in Alkohol, Äther und Eisessig. Durch Verseifen des Diacetylderivates oder durch direkte Nitrierung des Dianisidins wird *Dinitrodianisidin* erhalten, das aus Alkohol in Nadeln kristallisiert. In Wasser unlöslich, in Benzol schwer, in Alkohol, Äther, Eisessig und verdünnter Salzsäure leicht löslich. Mit verdünnter Schwefelsäure bildet es ein in Wasser schwer lösliches Salz. Die beiden Nitrogruppen befinden sich zu der in jedem Kern vorhandenen Amidgruppe in m-Stellung. Durch Behandlung von Dianisidinsulfat mit salpetriger Säure bei Eiskühlung in Gegenwart von Schwefelsäure erhält man eine Lösung, aus der auf Zusatz von Alkohol und Äther festes *Tetrazodianisylsulfat* in Form eines gelblichen Pulvers ausfällt, das bei 149° verpufft. In Wasser sehr leicht, in Alkohol und Äther unlöslich. Zur Darstellung des *Tetrazodianisyl-*

chlorids wird Dianisidin in Alkohol verteilt und in die Mischung zunächst Salzsäuregas, alsdann salpetrige Säure eingeleitet. Auf Zusatz von Äther fällt das Chlorid als gelbliches Pulver aus, das sich, wie das Sulfat, leicht verändert und sich beim Erhitzen ohne merkliche Verpuffung schwärzt. Durch Kuppelung des Tetrazochlorids mit Natriumsulfit entsteht *tetrazodianisylsulfonsaures Natrium*, das aus Wasser in haarförmigen, zu Büscheln gruppierten, gelben Nadeln mit 3 Mol. Kristallwasser kristallisiert. Es reduziert weder Fehlingsche Lösung, noch ammoniakalische Silbernitratlösung und setzt sich mit Kaliumchlorid in das entsprechende *Kaliumsalz* um, das ersterem sehr ähnlich ist. Durch Reduktion des Kaliumsalzes mit Zinkstaub und Essigsäure bildet sich *dianisyldihydrazinsulfonsaures Kalium*, das sich in prismatischen Kristallen abscheidet, welche in Wasser leicht, in Alkohol und Äther unlöslich sind. Es ist sehr unbeständig und reduziert Fehlingsche Lösung, sowie ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Die Versuche zur Gewinnung von Dianisyldihydrazin waren erfolglos, da statt des Hydrazins das *Dianisyl* erhalten wurde. In besserer Ausbeute konnte diese Verbindung dargestellt werden durch Erwärmen des Tetrazodianisylsulfats mit Alkohol und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure. Zur Reinigung wird der nach dem Abdestillieren des Alkohols verbleibende ölige Rückstand mit überhitztem Wasserdampf destilliert, wobei es als farbloses Öl übergeht, das bei —5° nach einigen Tagen zu nadelförmigen Kristallen erstarrt. Aus Äther scheidet es sich in farblosen, großen Prismen ab. Schmelzp. 35,5°, Siedep. 328°. In organischen Lösungsmitteln leicht löslich. *Kb.*

James H. Stebbins jr. Über die Einwirkung der Diazoverbindungen auf Thymol-p-sulfosäure. [2. Mitteilung][1]. — Im Anschluß an eine frühere Mitteilung[2]) über Azoverbindungen aus Diazobenzol-, Diazotoluol- und Diazoxylolchlorid mit Thymol-p-sulfosäure berichtet Verfasser über das Verhalten der Sulfosäuren hochmolekularer, diazotierter Amine gegen Thymolsulfosäure. Naphtionsäure wurde diazotiert und der kalten, alkalischen Lösung von Thymolsulfosäure allmählich zugesetzt. Die tief rotbraun gewordene Flüssigkeit wurde alsdann über Nacht beiseite gestellt, hierauf zum Sieden erhitzt und mit Natriumchlorid gesättigt. Hierbei fiel ein rötlichbrauner Niederschlag aus, während ein karmoisinroter Farbstoff in Lösung blieb. Letzterer war sehr

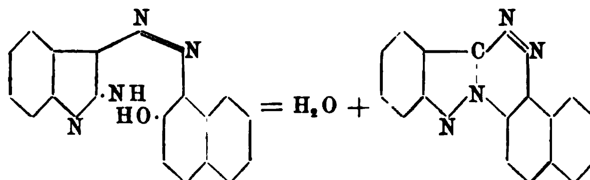
[1]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 741—745. — [2]) Daselbst 3, 112; Ber. 14, 2793; JB. f. 1881, S. 876.

leicht in Wasser löslich und konnte nur mittels Baryumchlorid als Baryumsalz gefällt werden. Die Ausbeute ist sehr gering. Möglicherweise ist seine Entstehung auf einen kleinen Gehalt von Disulfosäure in der Thymolsulfosäure zurückzuführen, wofür wenigstens die leichte Löslichkeit des Farbstoffs spricht. — Der erwähnte braune Niederschlag wurde in Wasser gelöst und mit Baryumchlorid in das Baryumsalz verwandelt, das aus Wasser in orangefarbenen, haarfeinen Nadeln kristallisiert. Dieser *Naphtionsäure-azothymol-p-sulfosäure* gibt Verfasser die Formel:



Diazo-β-naphtalinsulfonsäure gab mit thymol-p-sulfosaurem Natrium ebenfalls einen rotbraunen Farbstoff. *Kb.*

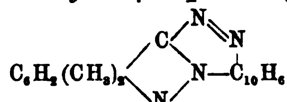
Eugen Bamberger. Über Anhydrisierung von β-Naphtolazofarbstoffen [1]). — Das vom Verfasser beschriebene Indazolylazo-β-naphtol [2]) spaltet beim Umkristallisieren aus Amylalkohol Wasser ab unter Bildung eines pentacyklischen Ringsystems, das als *Indazolylazo-β-naphtolanhydrid* bezeichnet wird:



Die Anhydridbildung erfolgt nicht nur beim Erhitzen mit Amylalkohol, sondern auch beim Erhitzen mit verschiedenen anderen Solventien, wie Wasser, Alkohol, Eisessig, Chloroform, Aceton, Äther, Xylol, Cumol, Ligroin. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Art des Lösungsmittels abhängig. Das *Indazolylazo-β-naphtolanhydrid* kristallisiert in goldgelben, seideglänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die bei 249° schmelzen. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Verbindung mit fuchsinroter Farbe, Benzol, Toluol und Xylol mit gelbgrüner Fluorescenz. Weiterhin werden Angaben über die Löslichkeit des Körpers in den verschiedenen Solventien, sowie

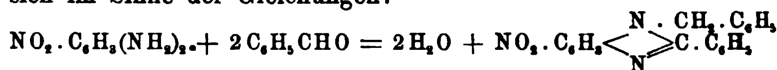
[1]) Ber. 32, 1797—1802. — [2]) Vergl. diesen JB., S. 2440.

über die Anhydrisierungsversuche mit Äthylalkohol, Eisessig, Wasser, Chloroform, Xylol, Cumol, Ligroin, Aceton und Äther gemacht. *Dimethylindazolylazo-β-naphtolanhydrid:*

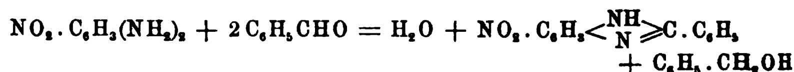


das beim Erhitzen von Dimethylindazolylazo-β-naphtol mit verschiedenen Lösungsmitteln entsteht, bildet orangegelbe, verfilzte Nädelchen vom Schmelzp. 267°. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit blauvioletter Farbe. Die Versuche zur Anhydrisierung des Phenylazo-β-naphtols hatten nicht den gewünschten Erfolg. *Kb.*

Joh. Pinnow und F. Wiskott. Substantive Azofarbstoffe der Benzimidazolreihe[1]). — Die Verfasser haben an Derivaten des Benzaldehydins zunächst den Einfluß der Stellung der Azogruppe auf die Substantivität der Benzimidazolderivate, weiterhin den Einfluß, den die Stellung der Azogruppe auf die Nuance der Farbstoffe ausübt und schließlich den Einfluß, der sich durch Einführung einer zweiten und dritten Azogruppe auf die Verwandtschaft zur vegetabilischen Faser bemerkbar macht, studiert. Zur Darstellung der erforderlichen Produkte wurden Benzaldehyd und Nitrobenzaldehyd mit Nitrophenylendiamin-(1, 3, 4) und o-Phenylendiamin kondensiert. I. *Nitrophenylendiamin* und *Benzaldehyd.* Beim längeren Erwärmen von Nitro-o-phenylendiaminchlorhydrat, dessen Darstellung aus Acetanilid näher beschrieben ist, mit Benzaldehyd in alkoholischer Lösung entstehen zwei Produkte, die mit 5proz. Kalilauge getrennt werden können. Der in Lauge unlösliche Körper ist ein *Nitrobenzaldehydin* (N-Benzyl-α-phenylnitrobenzimidazol), das aus Benzol in hellgelben Prismen kristallisiert und bei 187 bis 188° schmilzt. Der in Lauge lösliche Körper ist ein *Benzenylnitrophenylenamidin* (α-Phenylnitrobenzimidazol), das in hellgelben, fast weißen, büschelförmigen Nadeln kristallisiert und bei 203° schmilzt. Die Reaktion vollzieht sich im Sinne der Gleichungen:



$$NO_2.C_6H_3(NH_2)_2 + 2C_6H_5CHO = 2H_2O + NO_2.C_6H_3<^{N.CH_2.C_6H_5}_{N}>C.C_6H_5$$

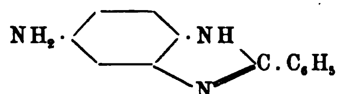


$$NO_2.C_6H_3(NH_2)_2 + 2C_6H_5CHO = H_2O + NO_2.C_6H_3<^{NH}_{N}>C.C_6H_5 + C_6H_5.CH_2OH$$

Durch Reduktion des Nitrobenzaldehydins mit Zinnchlorür entsteht das *Amidobenzaldehydin* (N-Benzyl-α-phenylamidobenzimid-

[1]) Ber. **32**, 898—915.

azol), das aus Essigester in fast weißen Prismen kristallisiert. Schmelzp. 192°. Das *Bromhydrat* der Base schmilzt bei 102° in seinem Kristallwasser und zersetzt sich bei etwas höherer Temperatur. Das *Pikrat* schmilzt bei 231° und die *Acetylverbindung* bei 214°. Durch Kombination der diazotierten Base mit Phenol entstand *Benzaldehydinazophenol*, das sich aus Eisessig in Form eines gelben, kristallinischen Pulvers abschied. Schmelzp. 273°. Außerdem wurden noch zwei weitere Farbstoffe hergestellt durch Kombination der Diazobase mit m-Phenylendiamin und mit α-Naphtol. Das oben erwähnte Benzenylnitrophenylenamidin geht bei der Reduktion mit Zinnchlorür in *Benzenylamidophenylenamidin* über, das aus Anilin in Blättchen kristallisiert, bei 280° noch nicht schmilzt und wahrscheinlich identisch ist mit dem Reduktionsprodukt des Benzoyl-α-dinitranilins[1]):



Von der Base wurden folgende Derivate hergestellt: das *Bromhydrat*, das aus verdünnter Bromwasserstoffsäure in Prismen kristallisiert und bei 280° noch nicht schmilzt; das *Pikrat*, das sich aus Alkohol als hellgelbes, kristallinisches Pulver ausscheidet und bei 220° schmilzt; das *Acetylderivat*, das bei 241° schmilzt. Durch Kombination der diazotierten Base mit Dimethylanilin, α-Naphtol und m-Phenylendiamin wurden drei Farbstoffe erhalten, von denen sich der erstere aus Amylalkohol als gelbes, kristallinisches Pulver abscheidet. Schmelzp. 268°. II. *o-Phenylendiaminchlorhydrat* und *m-Nitrobenzaldehyd* vereinigen sich zu *Nitrobenzenylphenylenamidin* (m-Nitro-α-phenylbenzimidazol) und *Dinitrobenzaldehydin* (α-Nitrophenyl-N-nitrobenzylbenzimidazol), von denen ersteres sich aus der Reaktionsflüssigkeit direkt abscheidet, aus Methylalkohol in feinen Nadeln oder dicken Prismen kristallisiert und bei 204 bis 205° schmilzt, während letzteres erst aus dem Filtrate auf Zusatz von Soda ausfällt und nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 170 bis 171° schmilzt. Durch Reduktion des Nitrobenzenylphenylenamidins mit Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Flüssigkeit wird *Amidobenzenylphenylenamidin* erhalten, das aus Anilin in Prismen bezw. Nadeln kristallisiert, die bei 220° anfangen, Zersetzung zu erleiden und bei 250° schwarz werden. Die *Acetylverbindung* der Base zersetzt sich über 250°, ohne zu schmelzen.

[1]) Bull. soc. chim. 19, 519; JB. f. 1898, S. 2291.

Die Farbstoffe wurden durch Kombination der Diazobase mit m-Phenylendiamin und α-Naphtol hergestellt. Durch Reduktion des Dinitrobenzaldehydins mit Schwefelwasserstoff wird *Diamidobenzaldehydin* erhalten, das aus Methylalkohol in Prismen vom Schmelzp. 194° kristallisiert. Die *Diacetylverbindung* schmilzt bei 219°. Die Farbstoffe wurden wie bei der vorhergehenden Base dargestellt. III. *Nitro-o-phenylendiamin* und *m-Nitrobenzaldehyd* liefern bei der Kondensation zwei Produkte, die mit warmer, 5proz. Kalilauge getrennt werden können. Der unlösliche Teil ist *Trinitrobenzaldehydin* (N-Nitrobenzenyl-α-nitrophenylnitrobenzimidazol):



das aus Nitrobenzol in Prismen kristallisiert und bei 236° schmilzt. Der in Kalilauge lösliche und daraus mit Kohlensäure fällbare Teil ist *Nitrobenzenylnitrophenylenamidin* (α-Nitrophenylnitrobenzimidazol):



das aus Eisessig in kleinen, hellgelben, zu Drusen vereinigten Nadeln bezw. Prismen vom Schmelzp. 283° kristallisiert und dessen *Kaliumsalz* sich aus wässeriger Lösung in dunkelgelben Kristallen ausscheidet, die über 220° sich zersetzen, ohne zu schmelzen. Durch Behandlung des Trinitrobenzaldehydins mit Schwefelwasserstoff und anschließend mit Zinnchlorür entsteht das *Triamidoderivat*, das in Form seines Chlorhydrates abgeschieden wurde. Mittels Natriumacetat konnte letzteres in das *Monoacetat* der Base und dann mit Acetanhydrid in das *Triacetyltriamidobenzaldehydin* umgewandelt werden, das aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 178 bis 179° kristallisiert. Zu den vergleichenden Färbeversuchen konnte nur der durch Kombination des diazotierten Chlorhydrates der Base mit Naphtol erhaltene Farbstoff verwendet werden, da der Phenylendiaminfarbstoff in Säuren unlöslich war. Die Reduktion des Nitrobenzenylnitrophenylenamidins führte nicht zu dem erwarteten Diamidoderivat, sondern zu einem sauerstoffhaltigen Produkt, das in gelben Prismen kristallisierte, die bei 270° noch nicht schmolzen. Beim Behandeln der Base mit Acetanhydrid wurde nur eine Acetylgruppe aufgenommen. Eine weitere Untersuchung der Base, welche vorläufig als Oxydiamidophenylbenzimidazol bezeichnet wurde, unterblieb. Die Versuche, welche zur Aufklärung der Konstitution der Körper der I- und III-Kondensation unternommen wurden, hatten nicht den erwarteten Erfolg.

Das Ergebnis der Färbeversuche wird in folgende drei Sätze zusammengefaßt: 1. Die Verwandtschaft der Farbstoffe zur Pflanzenfaser steigt mit der Zahl der Azogruppen derart, daß auf die mit Benzaldehydintrisazo-α-naphtol gefärbten Flocken Seifenlösung nicht mehr einwirkte. 2. Die im Benzimidazolring haftende Azogruppe erweist sich wirksamer, als die in der α-Phenyl- und N-Benzylgruppe haftende. 3. Farbstoffe mit im Benzimidazolring haftender Azogruppe geben mehr ins Braune bezw. Bläulichbraune gehende Nuancirungen, solche mit Azogruppen in den beiden anderen Phenylkernen mehr gelbe oder rotbraune Färbungen. *Kb.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung gelber, wasch- und lichtechter Farbstoffe. [D. R.-P. Nr. 100612][1]. — Die *Farbstoffe* des Patentes Nr. 99381[2]) werden auch gewonnen, wenn man die Derivate des β-Ketonaldehyds mit den Tetrazoverbindungen des Benzidins, Benzidinsulfons oder Äthoxybenzidins kuppelt und die Produkte dann sulfuriert. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung gelber, wasch- und lichtechter Farbstoffe aus β-Diketonen. [D. R.-P. Nr. 100781][3]. — Das Verfahren zur Darstellung der im Patente Nr. 98761[4]) beschriebenen *Farbstoffe* wird dahin abgeändert, daß man die β-Ketonaldehydderivate zuerst mit den Diazoverbindungen des Dehydrothiotoluidins, Dehydrothioxylidins oder Primulins kuppelt und die erhaltenen unlöslichen Körper sulfuriert. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung gelber, wasch- und lichtechter Azofarbstoffe aus β-Diketonen. [D. R.-P. Nr. 101917][5]. — Statt der nach Patent Nr. 99381[6]) angegebenen Tetrazokörper werden Tetrazostilbendisulfosäure, Diazoazobenzolmono- und -disulfosäure mit Acetessigester, Acetessiganilid, Acetessigtoluid, Acetylaceton, Benzoylaceton in Reaktion gebracht. Dieselben *Farbstoffe* können auch nach dem im Patente Nr. 100781[7]) angeführten Wege durch Kuppeln der entsprechenden diazotierten Körper mit Acetessigester und Sulfurieren des erhaltenen wasserunlöslichen Produktes erhalten werden. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von basischen Disazo-

[1]) Patentbl. 20, 8. — [2]) Vergl. JB. f. 1898, S. 2562. — [3]) Patentbl. 20, 28. — [4]) Daselbst 19, 642. — [5]) Daselbst 20, 209. — [6]) Vergl. JB. f. 1898, S. 2562. — [7]) Vergl. vorstehendes Referat.

farbstoffen aus Amidoammoniumbasen. [D. R.-P. Nr. 105319][1]). — *Ammoniumamidoazofarbstoffe* werden diazotiert und nach Patent Nr. 99381[2]) mit Acetessiganilid oder dessen im Phenylkern substituierten Homologen umgesetzt. Verwendung fanden die Ammoniumamidoazofarbstoffe aus diazotiertem Amidophenyltrimethylammonium und α-Naphtylamin, p-Xylidin, m-Toluidin, m-Amidokresoläther. Außer Acetessiganilid wurden Acetessigtoluidid und Acetessigxylidid zur Umsetzung verwendet. *Sd.*

W. Epstein in Griesheim bei Frankfurt a. M. — Verfahren zur Darstellung eines braunen Azofarbstoffes aus der Diazoverbindung des m-Phenylendiamins. [D. R.-P. Nr. 103660][3]). — Man läßt eine verdünnte Lösung von m-Phenylendiamin (2 Mol.) und Nitrit (3 Mol.) in verdünnte Salzsäure einlaufen und setzt der entstandenen Diazolösung Amidonaphtolsulfosäure G zu. Der erhaltene *Farbstoff* ist in Wasser mit rotbrauner, in konzentrierter Schwefelsäure mit violettbrauner Farbe löslich und färbt Baumwolle und Halbwolle braun an. *Sd.*

W. Epstein in Griesheim bei Frankfurt a. M. — Verfahren zur Darstellung eines braunen Azofarbstoffes aus der Diazoverbindung des m-Toluylendiamins. [D. R.-P. Nr. 103685][4]). — Läßt man eine verdünnte Lösung von Toluylendiamin (3 Mol.) und Nitrit (4 Mol.) in verdünnte Salzsäure einfließen und setzt der entstandenen Diazolösung γ-Säure (2 Mol.) zu, so erhält man einen Baumwolle und Halbwolle schön rotbraun färbenden *Farbstoff*. Der Farbstoff selbst ist ein schwarzbraunes Pulver, welches in Wasser mit dunkelroter, in konzentrierter Schwefelsäure mit hyazinthroter Farbe löslich ist. *Sd.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von orangefarbenen substantiven Baumwollfarbstoffen mittels Nitro-m-phenylendiamin oder Nitro-m-toluylendiamin. [D. R.-P. Nr. 105349][5]). — Die m-Phenylendiamindisulfosäure des Patentes Nr. 78834 wird mit der Tetrazoverbindung eines aromatischen p-Diamins (Benzidin, Tolidin) kombiniert und der erhaltene Zwischenkörper nach den Patenten Nr. 80973 und Nr. 83534 mit Nitro-m-diaminen vereinigt. *Sd.*

R. Nietzki in Basel. Verfahren zur Darstellung basischer Azofarbstoffe aus Äthenylamidinen der Benzolreihe. [D. R.-P. Nr. 100880][6]). — Mononitriertes Diacetyl-p-phenylendiamin bezw. Toluylendiamin werden reduziert und in die Amidine verwandelt.

---

[1]) Patentbl. 20, 857. — [2]) Vergl. JB. f. 1898, S. 2562. — [3]) Patentbl. 20, 522. — [4]) Daselbst, S. 536. — [5]) Daselbst, S. 880. — [6]) Daselbst, S. 47.

Diese geben beim Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphtol scharlachrote, *basische Azofarbstoffe*, deren Salze in Wasser leicht löslich sind. *Sd.*

Levinstein Limited, Crumpsall Vale Chemical Works in Manchester. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtylendiamin-β_1-monosulfosäure. [D. R.-P. Nr. 102160] [1]). — Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtylendiamin-β_1-monosulfosäure erhält man eine Diazoamidosäure, die man mit Aminen und Phenolen kuppeln und dann nochmals diazotieren kann. Dadurch erhält man zwei Reihen von Farbstoffen, *Monoazofarbstoffe*, welche die tierische Faser von gelb über blau bis tiefschwarz färben, und Disazofarbstoffe, die eine blaue bis tiefschwarze Färbung erzeugen. *Sd.*

J. R. Geigy u. Co. in Basel. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Kondensation von p-Dinitrodibenzyldisulfosäure mit primären aromatischen Aminen. [D. R.-P. Nr. 100613] [2]). — Man erhält gelbe bis orangefarbene, Baumwolle direkt sowie Wolle und Seide in echten Tönen färbende *Farbstoffe* durch Kondensation von p-Dinitrodibenzyldisulfosäure (1 Mol.) mit p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, Benzidin, Tolidin, p-Amidophenol, p-Amidosalicylsäure, Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure, Primulin, Dehydrothio-m-xylidinsulfosäure, Dehydrothio-ψ-cumidinsulfosäure oder der Sulfosäure des Amidobenzenyl-o-amidothiophenols (1 oder 2 Mol.) unter dem Einflusse der Wärme und kaustischer Alkalien. Wahrscheinlich entstehen so Azo- bezw. Azoxyderivate des Stilbens. *Sd.*

Joh. Rud. Geigy u. Co. in Basel. Darstellung von gelben bis orange Farbstoffen aus p-Dinitrodibenzyldisulfosäure. [D. R.-P. Nr. 101760] [3]). — p-Dinitrodibenzyldisulfosäure (1 Mol.) wird statt mit den im Patente Nr. 100613 [4]) angeführten Verbindungen mit Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin, m-Nitranilin, m-Sulfanilsäure, p-Sulfanilsäure (1 Mol.) zur Kondensation gebracht. Die erhaltenen *Farbstoffe* färben Baumwolle grünstichig gelb, einzelne können auch für Wolle und Seide Anwendung finden. Nach einem weiteren Patente desselben „Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Kondensation von p-Dinitrodibenzyldisulfosäure mit primären aromatischen Aminen. [D. R.-P. Nr. 105057] [5])“ wird p-Dinitrodibenzyldisulfosäure in alkalischer Lösung in der Wärme mit primären aromatischen Aminen oder deren kernsubstituierten

---

[1]) Patentbl. 20, 305. — [2]) Daselbst, S. 8. — [3]) Daselbst, S. 188. — [4]) Vergl. vorstehendes Referat. — [5]) Patentbl. 20, 813.

Derivaten kondensiert und zwar mit 1 Mol. eines Amins oder 2 Mol. verschiedener Amine. Das Verfahren wurde ausgeführt mit: p- und o-Anisidin, p- und o-Phenetidin, m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, p-Amidobenzaldehyd, m-Amidobenzoësäure, $\beta_1 \beta_3$-Naphtylendiaminsulfosäure, $\beta_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure, Anilin + p-Phenylendiamin, o-Toluidin + p-Phenylendiamin, Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure + p-Phenylendiamin, Primulin + p-Phenylendiamin, Anilin + p-Amidophenol, o-Toluidin + p-Amidophenol, Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure + p-Amidophenol, Primulin + p-Amidophenol, p-Phenetidin + p-Amidophenol, p-Phenylendiamin + p-Amidophenol, Anilin + Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure, o-Toluidin + Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure, Anilin + Primulin, o-Toluidin + Primulin, Anilin + p-Amidosalicylsäure, p-Amidophenol + p-Amidosalicylsäure, $\beta_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure + p-Amidophenol, $\beta_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure + p-Phenylendiamin. *Sd.*

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis in Paris. Verfahren zur Darstellung von substantiven Azofarbstoffen aus Nitroazofarbstoffen. [D. R.-P. Nr. 100778][1]). — Man erhält säure- und alkaliechte, blaue bis grünblaue substantive *Azoxyazofarbstoffe*, indem man die Farbstoffe aus einer diazotierten Amidosulfo- oder Amidocarbonsäure und Amidonaphtoldisulfosäure H (in saurer Lösung gekuppelt) mit der Diazoverbindung eines Nitramins in alkalischer Lösung kombiniert und die erhaltenen Produkte in alkalischer Lösung reduziert. *Sd.*

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von schwarzen sekundären Disazofarbstoffen mit α-Naphtylamin in Mittelstellung aus p-Amidodiphenylaminsulfosäuren. [D. R.-P. Nr. 101274][2]). — p-Amidodiphenylaminsulfosäure oder Homologe desselben (p-Amidophenyl-o-tolylaminsulfosäure, p-Amidophenyl-m-xylylaminsulfosäure, p-Amidodiphenylamindisulfosäure) werden diazotiert, mit α-Naphtylamin in salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat gekuppelt und der nach 24stündigem Rühren vollständig abgeschiedene Farbstoff in Form seines Natriumsalzes gereinigt, gelöst und abermals diazotiert. Die entstandene blauschwarze Diazolösung setzt man einer alkalischen Lösung von α_1-Naphtol-α_2-monosulfosäure (β-Naphtoldisulfosäure R oder β-Naphtol) zu und rührt 36 Stunden. *Sd.*

[1]) Patentbl. 20, 28. — [2]) Daselbst, S. 82.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung violett- bis blauschwarzer sekundärer Disazofarbstoffe aus Amidoresorcindisulfosäure. [D. R.-P. Nr. 104498][1]. — *Amidoresorcindisulfosäure* wird diazotiert, mit α-Naphtylamin gekuppelt, der erhaltene Farbstoff wieder diazotiert und mit Naphtolen oder Naphtolsulfosäuren [angewendet wurden: β-Naphtol, β_1-Naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, α_1-Naphtol-α_3-sulfosäure] vereinigt. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung gelber substantiver Disazofarbstoffe aus p-Diamidodibenzylsulfosäure. [D. R.-P. Nr. 101861][2]. — Durch Kuppeln tetrazotierter p-Diamidodibenzyldisulfosäure mit Nitro-m-phenylendiamin oder Nitro-m-toluylendiamin erhält man säure- und alkaliechte, ungebeizte Baumwolle gelb färbende *Farbstoffe.* *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung sekundärer Disazofarbstoffe aus Amidobenzylpyridinchlorid. [D. R.-P. Nr. 105202][3]. — Unter Benutzung des Patentes Nr. 95530[4] werden o- oder p-Amidobenzylpyridinchlorid mit primären aromatischen Aminen umgesetzt, die entstehenden Amidoazofarben wiederum diazotiert und mit Azofarbstoffkomponenten verbunden. Als primäre Amine in Mittelstellung kommen zur Verwendung: p-Xylidin, Amidokresoläther, m-Toluidin und α-Naphtylamin, als Azofarbstoffkomponenten in Endstellung: m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, Resorcin, β-Naphtol, Pyrazolon, Amidonaphtol, Dimethylamidophenol, Chrysoidin. Die erhaltenen *Farbstoffe* sind wertvoll als Tanninfarbstoffe. Gemischte Gewebe werden gleichmäßig angefärbt. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines substantiven Azofarbstoffes aus Amidonaphtoldisulfosäure H. [D. R.-P. Nr. 102898][5]. — Das aus gleichen Molekülen Tetrazodiphenyl und Amidonaphtoldisulfosäure H hergestellte Zwischenprodukt gibt durch Einwirkung von Ätzalkali einen wertvollen substantiven *blauen Farbstoff* von größerer Wasser- und Seifenechtheit als Diaminblau, auch die mit Chromchlorid behandelte Färbung besitzt eine größere Echtheit. *Sd.*

Joh. Rud. Geigy u. Co. in Basel. Verfahren zur Darstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen aus alkylsubstituierten

[1]) Patentbl. 20, 695. — [2]) Daselbst, S. 209. — [3]) Daselbst, S. 856. — [4]) Vergl. JB. f. 1898, S. 2561. — [5]) Patentbl. 20, 415.

$\beta_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäuren. [D. R.-P. Nr. 103149][1]. — Die nach den Patenten Nr. 44797, 57857 oder 74593 darstellbaren Zwischenkörper von 1 Mol. Tetrazoverbindung und 1 Mol. γ-Säure, Salicylsäure oder Amidonaphtoldisulfosäure H werden mit 1 Mol. alkylierter γ-Säure in alkalischer Lösung kombiniert. Man kann die Kombination auch zuerst mit alkylierter γ-Säure, also umgekehrt, vornehmen. Die Nuancen der erhaltenen *Farbstoffe* sind mit Tolidin + Amidonaphtolsulfosäure + γ-Monomethyl- oder -äthyl-γ-Säure — rötlichschwarz, mit Benzidin + Diäthyl-γ-Säure + H-Säure — schwärzlichblau, mit Benzidin + Salicylsäure + Dimethyl-γ-Säure — gelblich catechubraun. *Sd.*

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus Amidonaphtolsulfosäuren. [D. R.-P. Nr. 102317][2]. — Schöner blau nuancierte *Farbstoffe* als nach Patent Nr. 86110[3] werden erhalten, wenn man statt des p-Diamidodiphenylamins das Diamidophenyl-o-tolylamin oder Diamidodi-o-tolylamin anwendet. — Nach einem weiteren Patent derselben Firma „Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus γ-Amidonaphtolsulfosäure [D. R.-P. Nr. 102896][4]" werden die Zwischenprodukte Paradiamin$<^{\gamma\text{-Säure-}\gamma\text{-Säure}}_{\text{N=N-}}$ hergestellt durch Kombination einer Tetrazoverbindung (1 Mol.) mit dem in alkalischer Lösung aus gleichen Teilen diazotierter und nicht diazotierter γ-*Amidonaphtolsulfosäure* gebildeten Farbstoff (1 Mol.). *Sd.*

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus γ-Amidonaphtolsulfosäure. [D. R.-P. Nr. 103511][5]. — Nach Patent Nr. 86110[6] werden p-Xylylendiamin, m-Diamidophenoläther oder Kombinationsprodukte aus den Diazoderivaten von Sulfanilsäure, Naphthionsäure, p-Amidosalicylsäure, γ-Amidonaphtolsulfosäure und m-Phenylendiamin als letzte Komponente angewendet. *Sd.*

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus γ-Amidonaphtolsulfosäure. [D. R.-P. Nr. 104366][7]. — In weiterer Ausführung des Patentes Nr. 64398[8] werden die Tetrazoderivate der Zwischenkörper aus gleichen Molekülen p-Phenylendiamin,

---

[1]) Patentbl. 20, 466. — [2]) Daselbst, S. 323. — [3]) Vergl. Patentbl. 17. 309. — [4]) Patentbl. 20, 393. — [5]) Daselbst, S. 503. — [6]) Daselbst 17, 309. — [7]) Daselbst 20, 653. — [8]) Vergl. Patentbl. 13, 978.

Diamidodiphenylamin, Benzidin, Tolidin, Dianisidin und γ-Amidonaphtolsulfosäure kombiniert mit 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-sulfosäure, $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin, $\beta_1\alpha_2$-, $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure und 1 Mol. m-Phenylendiamin. *Sd.*

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung neuer Polyazofarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 105201][1]). — Tetrazodiphenylamin wird mit 1 Mol. β-Amidonaphtoldisulfosäure kombiniert, weiter diazotiert und mit 1 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure (oder $\alpha_1\beta_3$-, $\alpha_1\beta_4$-, $\alpha_1\alpha_4$-, $\beta_1\beta_3$-Naphtylaminsulfosäure oder $\alpha_1\beta_2$-, $\beta_1\beta_4$-Naphtolsulfosäure) und 1 Mol. m-Phenylendiamin oder m-Toluylendiamin vereinigt. Die erhaltenen *Farbstoffe* färben ungebeizte Baumwolle schwarz, sind säurebeständig und können durch Nachchromieren vollständig fixiert werden. *Sd.*

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure und 3 Mol. Diazoverbindung. [D. R.-P. Nr. 103926][2]). — *$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure* wird mit 3 Mol. Diazoverbindungen vereinigt, von welchen zwei untereinander verschieden sind und mindestens eine eine Sulfogruppe enthält; so werden z. B. in Anwendung gebracht: 2 Mol. α-Diazonaphtalin und 1 Mol. Diazobenzolsulfosäure; 2 Mol. Diazonaphtalin, 1 Mol. α_1-Diazonaphtalin-α_2-monosulfosäure; 1 Mol. Diazonaphtalin, 1 Mol. p-Nitrodiazobenzol, 1 Mol. Diazobenzolsulfosäure; 2 Mol. p-Nitrodiazobenzol, 1 Mol. p-Diazobenzolsulfosäure; 1 Mol. Diazoverbindung aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl + 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. Diazobenzolsulfosäure. Durch die Wahl der Komponenten und die Art der Kombination kann sowohl die Nuance als die Löslichkeit der Farbstoffe beeinflußt werden. *Sd.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Herstellung von schwarzen Polyazofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2- bezw. α_3-monosulfosäure. [D. R.-P. Nr. 105667 [3]). — Die aus Monoazofarbstoffen der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-bezw. α_2-monosulfosäure mit Tetrazoverbindungen (Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl) auf der Faser erzeugten Farbstoffe werden mit unsulfierten Phenolen und Aminen (α- und β-Naphtol, $\alpha_1\alpha_4$'-, $\alpha_1\alpha_3$'-, $\beta_1\beta_4$'-Dioxynaphtalin, Diäthyl-m-amidophenol, Phenol, Resorcin, m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin) gekuppelt. Man erhält auf Baumwolle und Seide braun-, blau- und grünlichschwarze Färbungen. *Sd.*

---

[1]) Patentbl. 20, 856. — [2]) Daselbst, S. 557. — [3]) Daselbst, S. 882.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zum Färben von Halbwolle mit Safraninazofarbstoffen, basischen Polyazofarbstoffen und Säurefarbstoffen in saurem Bade. [D. R.-P. Nr. 100919] [1]). — Beim Färben von Halbwolle nach den Patenten Nr. 93499 und 93936 [2]) in saurem Bade mit stark basischen Azofarbstoffen kann bei Verwendung von organischen Säuren, besonders Essigsäure, Milchsäure, Weinsäure, Äthylweinsäure oder Oxalsäure unter Ausschluß jedes Zusatzes von Salzen bloß die Baumwolle gefärbt werden. Setzt man dann Säurefarbstoffe zu, so färben diese nur die Wolle an, so daß man nach Belieben übereinstimmende oder gegensätzliche Färbungen auf beiden Faserstoffen hervorzurufen imstande ist. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Safraninazofarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 104906] [3]). — Man läßt auf die Diazoverbindungen der as-Dialkylsafranine α-Naphtylamin in molekularer Menge einwirken. Man erhält bronzefarbige oder blaue Pulver, welche Kattun dunkelblau, graublau, grünlichblau oder blaugrau färben. Dargestellt wurden: *as-Dimethylphenosafranin*, *as-Diäthylphenosafranin*, *as-Dimethyltolusafranin*, *as-Diäthyltolusafranin*, *as-Dimethylphenotolusafranin*, *as-Diäthylphenotolusafranin*. *Sd.*

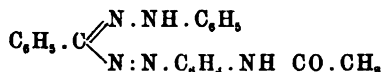
Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen basischen Safraninazofarbstoffen. [D. R.-P. Nr. 105433] [4]). — Auf 2 Mol. eines diazotierten as-Dialkylsafranins läßt man 1 Mol. β-Naphtol einwirken. Angewendet wurden: as-Dimethylphenosafranin, as-Diäthylphenosafranin, as-Dimethyltolusafranin, as-Diäthyltolusafranin, as-Dimethylphenotolusafranin, as-Diäthylphenotolusafranin, as-Dimethylpheno-p-tolusafranin, as-Diäthylpheno-p-tolusafranin, as-Dimethyl-o-tolu-p-tolusafranin und as-Diäthyl-o-tolu-p-tolusafranin. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Herstellung schwarzer Azofarben auf der Faser aus Diamidodimethylcarbazol und β-Naphtol. [D. R.-P. Nr. 103723] [5]). — Ein sehr tiefes, violettstichiges, in bezug auf Wasch- und Lichtechtheit bisher noch nicht erreichtes Azoschwarz erhält man durch Aufdrucken der Tetrazoverbindung des nach Patent Nr. 58165 [6]) dargestellten *Diamidodimethylcarbazols* auf mit β-Naphtolgrund versehenen Baumwollstoff. *Sd.*

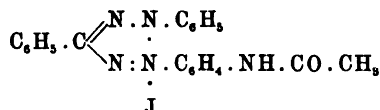
[1]) Patentbl. 20, 60. — [2]) Vergl. JB. f. 1897, S. 2651. — [3]) Patentbl. 20, 776. — [4]) Daselbst, S. 881. — [5]) Daselbst, S. 533. — [6]) Vergl. Patentbl. 12, 664.

Formazylverbindungen.

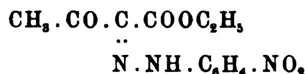
Edgar Wedekind. Über p-III-Acetaminoformazylbenzol [1]). — Guanazylkörper, welche den Formazylverbindungen analog sind, bilden im Vergleich zu letzteren viel leichter Aminoderivate [2]). Verschiedene Versuche zur Darstellung der Aminoformazylverbindungen waren seither erfolglos. Verfasser erhielt jetzt durch Einwirkung von p-Acetaminodiazoniumchlorid auf Benzaldehydphenylhydrazon oder Benzoylameisensäurephenylhydrazon in Gegenwart von Alkali das *p-III-Acetaminoformazylbenzol:*



als rotschwarzes Pulver vom Schmelzp. 212 bis 213°. Die Verseifung mit Säuren oder Basen führte indessen nicht zu der erwarteten Base. Durch Oxydation der Acetverbindung mit salpetriger Säure in Gegenwart von Salzsäure entstand das *p-III-Acetaminotriphenyltetrazoliumchlorid*, das aber mittels Kaliumjodid in das entsprechende *Jodid*:



überführt wurde. Letzteres fällt aus Wasser als gelbes, kristallinisches Pulver aus, das gegen 289° zu einer dunkelroten Flüssigkeit schmilzt und durch alkalische Reduktionsmittel wieder in Acetaminoformazylbenzol umgewandelt wird. Zum Schluß erwähnt Verfasser noch ein Nebenprodukt, das bei der Darstellung des Di-m-nitroformazylameisensäureesters [3]) erhalten wird. Der fragliche Körper ist das *Butanonsäureester-2-m-nitrophenylhydrazon:*



das bei 129 bis 131° schmilzt und beim Verseifen mit Lauge eine kanariengelbe Säure liefert vom Schmelzp. 170 bis 175°. *Kb.*

Wedekind und Bronstein. m-Nitroguanazylmethan und verwandte Körper [4]). — Im Anschluß an eine frühere Arbeit [5]) wird versucht, die Reaktion der *Amidoguanidinbrenztraubensäure* mit *Diazoniumchlorid* als Ausgangspunkt für die Darstellung ali-

---

[1]) Ber. 32, 1918—1920. — [2]) Ber. 30, 445; JB. f. 1897, S. 2686. — [3]) Ber. 28, 1695; JB. f. 1895, S. 2323. — [4]) Ann. Chem. 307, 293—305. — [5]) Ber. 30, 444—450; JB. f. 1897, S. 2686.

phatisch-aromatischer *Guanazylverbindungen* zu benutzen. Die *Amidoguanidinbrenztraubensäure* entsteht als Nitrat direkt aus Brenztraubensäure und Amidoguanidinnitrat in wässeriger Lösung. Die *freie Säure*, die sich durch Schwerschmelzbarkeit und Schwerverbrennlichkeit auszeichnet, wird durch Natriumacetat als eine polymere, aus 3 Mol. bestehende, komplexe Verbindung abgeschieden. Das *Ammoniumsalz*, sowie das zweifache *Silbersalz* wurden hergestellt. Bei vergleichenden Beobachtungen wurde gefunden, daß auch carboxylfreie Verbindungen, wie das o-Oxybenzalamidoguanidin[1]) und das Acetophenonamidoguanidin, in alkoholischer Lösung durch Silbernitrat gefällt werden. Während die Diazoderivate des Anilins, Toluidins und Anisidins verharzte Produkte liefern, erhält man aus m-Nitrodiazoniumchlorid in neutraler Lösung und amidoguanidinbrenztraubensaurem Natrium glatt das erwartete *m-Nitroguanazylmethan*. Die Verfasser versuchten alsdann mittels Salpetersäure oder gasförmiger salpetriger Säure zu den entsprechenden *Tetrazolkörpern* zu gelangen. Sie erhielten aber nicht die erwarteten Produkte, sondern einen Körper mit der empirischen Formel $C_9H_5N_8O_4$. Die Abweichung wird auf den Einfluß der Methyl- und Nitrogruppe zurückgeführt[2]). Anstatt der m-Nitroguanazylameisensäure, $C_9H_9N_7O_4$, wurde aus Amidoguanidinglyoxylsäure und m-Nitrodiazoniumchlorid ein Körper von der Formel $C_9H_{13}N_7O_6$ erhalten. Behufs Kuppelung des Diazokörpers am Stickstoff wurde Acetophenonamidoguanidin mit Nitrodiazoniumchlorid zusammengebracht, aber ohne den gewünschten Erfolg. Danach ist also zu diesen Kuppelungen die Gegenwart von Methin nötig. Im experimentellen Teile geben dann die Verfasser die genauen Bedingungen an, unter denen man gute Ausbeute an *Brenztraubensäureamidoguanidinnitrat*, das mit $^1/_2$ Mol. Wasser in kleinen, farblosen Nadeln kristallisiert, erhält. Es folgt die Darstellungsmethode der freien Säure, die ein farbloses Kristallpulver bildet. Die Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergaben dreifache Molekulargröße. Bei den Salzen findet sich diese Polymerie nicht mehr. Das *Silbersalz* erhielten die Verfasser als gelblichweißen Körper, der leicht verpufft und nach der Analyse ein Imidsalz ist. Das *Chlorhydrat* scheidet sich aus dem Gemisch seiner Komponenten in glänzenden Blättchen aus. Es ist sehr unbeständig. Aus diazotiertem Nitranilin und der Amidoguanidinbrenztraubensäure

---

[1]) Ber. **31**, 2353; JB. f. 1898, S. 2586. — [2]) Ber. **31**, 1746; JB. f. 1898, S. 2584.

erhielten die Verfasser unter Kohlensäureentwickelung das *m-Nitroguanazylmethan*, hellrote Nadeln oder dunkelrote Prismen, Schmelzp. 222°. Die rubinroten, prismatischen Nadeln des *m-Nitroguanazylmethans* lösen sich in den meisten organischen Solvenzien und in konzentrierter Schwefelsäure mit rötlicher Farbe. Zinnchlorür und Salzsäure reduzieren zu dem gelben *m-Amidoguanazylmethan*. Wasserfreie Salpetersäure oxydiert unter Feuererscheinung und scheidet beim Verdünnen mit konzentrierter Salpetersäure und Wasser ein hellgelbes Oxydationsprodukt ab, dessen Analyse zu keinem Resultat führte. Amidoguanidinglyoxylsäure und m-Nitrodiazoniumchlorid geben ein in roten Nadeln kristallisierendes Produkt vom Schmelzp. 172°, das wegen Materialmangel nicht weiter untersucht wurde. *Acetophenonguanidin*, das in glänzenden, farblosen Blättern erhalten wurde, löst sich in den meisten organischen Solvenzien, wird durch Silbernitrat gefällt, zeigt aber mit Diazoniumchloriden unter gewöhnlichen Bedingungen keine Kuppelungsfähigkeit. *Kb.*

Hydrazine. Hydrazone.

Pastureau. Verbindung des Phenylhydrazins mit Natriumbisulfit [1]). — Gelegentlich der Untersuchung über die Verbindungen des *Phenylhydrazins* mit gewissen Metallsalzen [2]) beobachtete Verfasser, daß Natriumbisulfit selbst mit Phenylhydrazin einen kristallinischen, in Wasser leicht löslichen Niederschlag gibt, der nach dem Waschen mit Äther völlig rein ist und aus farblosen Lamellen besteht. Der Körper, der sich aus 50 bis 60° warmem Wasser umkristallisieren läßt, zeigt alle Eigenschaften eines Doppelsalzes von Natriumsulfit mit Phenylhydrazin. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter 100°. Nach der Analyse kommt demselben die Zusammensetzung $SO_3NaH . 2 C_6H_5 . N_2H_3$ zu, welche der Zusammensetzung eines von Thieme [3]) beschriebenen Salzes, $SO_3H_2 . 2 C_6H_5 . N_2H_3$, ähnlich ist. *Kb.*

J. Moitessier. Phenylhydrazinverbindungen der Metallhyposulfite, -hyposulfate und -hypophosphite [4]). — Ähnlich wie das Ammoniak bildet auch Phenylhydrazin mit den Hyposulfiten, Hyposulfaten und den Hypophosphiten der Metalle der Magnesiumreihe kristallinische Verbindungen. Verfasser hat einige dieser

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 9, 574—575. — [2]) Compt. rend. 127, 485; JB. f. 1898, S. 2590. — [3]) Ann. Chem. 272, 209; JB. f. 1892, S. 1406. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 21, 336—338.

Verbindungen dargestellt. *Phenylhydrazin - Cadmiumhyposulfit*, $CdS_2O_3 . 2 C_6H_5N_2H_3$, scheidet sich in Form eines weißen, voluminösen, aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlages beim Zufügen von 2 Mol. Phenylhydrazin in 6 proz. alkoholischer Lösung zu einem Gemisch, das 1 Mol. Cadmiumsulfat in 7 proz. Lösung und 1 Mol. Natriumhyposulfit in 5 proz. Lösung enthält, aus. Die Verbindung ist wasserfrei, in Wasser sehr wenig, in kaltem Alkohol unlöslich, in heißem leicht löslich. Äther und Chloroform entziehen ihr allmählich das Phenylhydrazin. Bei 160° färbt sie sich gelb und entwickelt Dämpfe. Auf analoge Weise entstehen die Phenylhydrazinverbindungen von Nickel-, Kobalt- und Zinkhyposulfit. — *Phenylhydrazin-Manganohyposulfat*, $MnS_2O_6 . 5 C_6H_5 . N_2H_3$, wurde erhalten durch Zusatz von 2 Mol. Phenylhydrazin zu 1 Mol. Manganohyposulfat in 20 proz. Lösung bei einer Temperatur von 80°. Nach dem Erkalten der filtrierten Flüssigkeit kristallisiert die Verbindung in großen, sehr dünnen, rhombischen Blättchen aus, die wasserfrei sind und sich in Wasser, sowie kaltem Alkohol wenig, in heißem Alkohol leichter lösen. Äther und Chloroform entziehen ihr allmählich das Phenylhydrazin. Bei 125° zersetzt sie sich. Aus einer Mischung der kalt gesättigten, wässerigen Lösungen der komplexen Manganverbindung und des Phenylhydrazin-Cadmiumacetates kristallisierte das *Phenylhydrazin-Cadmiumhyposulfat*, $CdS_2O_6 . 5 C_6H_5N_2H_3$, aus. In ähnlicher Weise wurde ein kristallisiertes *Phenylhydrazin - Zinkhyposulfat* dargestellt. — *Phenylhydrazin-Zinkhypophosphit*, $Zn(H_2PO_2)_2 . 2 C_6H_5N_2H_3$, bildet sich beim Eingießen des Phenylhydrazins in eine siedende, 15 proz. Lösung von Zinkhypophosphit und kristallisiert aus der filtrierten Flüssigkeit beim Erkalten in rhombischen Flittern aus. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in kaltem, aber leicht löslich in heißem Alkohol. Die Zersetzung beginnt bei 130° und ist bei 140° sehr lebhaft. *Phenylhydrazin-Nickelhypophosphit*, $Ni(H_2PO_2)_2 . 2 C_6H_5N_2H_3$, entsteht beim Zufügen des Phenylhydrazins in berechneter Menge und in der Kälte zu einer wässerigen, 10 proz. Lösung von Nickelhypophosphit und kristallisiert aus der filtrierten Lösung nach dem Eindampfen der Flüssigkeit bei 50° auf ein Drittel des Volumens in Prismen und rhombischen Flittern aus, die zu grünlich blauen, an den Gefäßwandungen haftenden Konglomeraten vereinigt sind. Wenig löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in heißem Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol. Bei 170° färbt sich die Substanz gelb, erleidet aber selbst bei 250° weder eine lebhafte Zersetzung, noch schmilzt sie. Auch andere Salze der Metalle der Magnesiumreihe, wie die Seleniate, Pyrophosphate

und Borate, geben Phenylhydrazinverbindungen, über die demnächst berichtet werden soll. Auch eine Verbindung des Phenylhydrazins mit Silbernitrat hat Verfasser erhalten, wenn bei niedriger Temperatur und in alkoholischer Lösung operiert wurde. Die Substanz verändert sich indessen bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch. *Kb.*

J. Moitessier. Gemischte Verbindungen der Metallsalze mit Phenylhydrazin und einer anderen organischen Base[1]). — Die komplexen Verbindungen gewisser Metallsalze mit Phenylhydrazin vereinigen sich nicht allein mit weiteren Molekülen dieser Base[2]), sondern auch mit anderen organischen Basen, wie Anilin und Naphtylamin. *Phenylhydrazinanilinzinkjodid*, $Zn J_2 . C_6 H_5 N H_2 . 2 C_6 H_5 N_2 H_3$, bildet sich durch Zusatz von 3 Mol. Anilin zu einer gesättigten, alkoholischen Lösung von 1 Mol. Zinkjodid-2-Phenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur und scheidet sich durch Abkühlung der Mischung auf — 20° nach Einimpfung einiger durch Verdampfen erhältlichen Kriställchen in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln ab, die rasch abgesaugt, mit kaltem Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet werden müssen. Zum Nachweis des Anilins wurde die wässerige Lösung der Substanz in kalte Fehlingsche Lösung eingetragen und hierauf mit Äther extrahiert. Der Rückstand nach dem Verdampfen des ätherischen Auszuges enthält dann das Anilin. Behufs quantitativer Ermittelung des Phenylhydrazingehaltes wird ein bekanntes Volumen Fehlingscher Lösung, das mit 6 Vol. Wasser und 3 Vol. Ammoniak verdünnt ist, mit einer 0,4 proz. Lösung der Substanz in der Wärme entfärbt. Der Wirkungswert der Fehlingschen Lösung wird in gleicher Weise mit einem reinen Phenylhydrazinsalz von bekanntem Gehalt festgestellt. Das Phenylhydrazinanilinzinkjodid ist in Alkohol und Äther löslich, in Wasser, Chloroform und Benzol leicht löslich. Es schmilzt bei 180° und zersetzt sich einige Grade darüber. *Phenylhydrazinanilinzinkbromid*, $3 Zn Br_2 . 5 C_6 H_5 N H_2 . 2 C_6 H_5 N_2 H_3$, scheidet sich in Form eines weißen, voluminösen, kristallinischen Niederschlages ab, wenn man 4 Mol. Anilin mit einer 7 proz. Lösung von 1 Mol. Zinkbromid-2-Phenylhydrazin in 95 grädigem Alkohol in der Wärme mischt und die Lösung dann rasch abkühlt. Die Verbindung ist löslich in Alkohol, wenig löslich in Wasser und Äther, unlöslich in Chloroform und Benzol.

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 631—635; Compt. rend. 128, 1336—1337; vergl. auch JB. f. 1898, S. 2589. — [2]) Compt. rend. 125, 714; JB. f. 1897, S. 2712.

Phenylhydrazinanilinnickelsulfat, $NiSO_4 . C_6H_5NH_2 . 2C_6H_5N_2H_3 . 2H_2O$, entstand beim Eintragen von 1 Mol. fein gepulvertem, kristallisiertem Nickelsulfat in ein Gemisch von 3 Mol. Anilin und 2 Mol. Phenylhydrazin, das mit der Hälfte seines Volumens Alkohol verdünnt worden war. Nach Verlauf von einigen Minuten schied sich das Produkt in Form einer Paste aus und wurde nach dem Waschen mit Alkohol im Vakuum getrocknet. Es bildet ein grünlichweißes, kristallinisches Pulver, das in Wasser und Alkohol wenig, in Äther unlöslich ist. *Phenylhydrazinanilincadmiumnitrat*, $2Cd(NO_3)_2 . 3C_6H_5NH_2 . 5C_6H_5 . N_2H_3$, fällt fast unmittelbar, wenn man zu 1 Mol. Cadmiumnitrat in 6 proz. alkoholischer Lösung ein mit dem dreifachen Volumen Alkohol verdünntes Gemisch von 3 Mol. Phenylhydrazin und 3 Mol. Anilin hinzusetzt, als kristallinischer Niederschlag aus, der in Wasser und Alkohol wenig, in Äther unlöslich ist. Schmelzp. 195° unter Zersetzung. *Phenylhydrazin-α-naphtylaminzinkjodid*, $ZnJ_2 . C_{10}H_7NH_2 . 2C_6H_5 . N_2H_3$, entsteht, wenn man zu 1 Mol. Zinkjodid, in 40 proz. alkoholischer Lösung, ein Gemisch von 2 Mol. Phenylhydrazin und 2 Mol. α-Naphtylamin in 20 proz. alkoholischer Lösung hinzufügt. Es beginnt, nach Verlauf von 15 Minuten in seidenartigen Büscheln auszukristallisieren. Das Produkt ist löslich in Alkohol und Äther, wenig löslich in Wasser, unlöslich in Chloroform, das ihm das Naphtylamin entzieht. Es zersetzt sich rasch bei 115°. *Phenylhydrazin-β-naphtylaminzinkjodid*, $3ZnJ_2 . 2C_{10}H_7 . NH_2 . 4C_6H_5N_2H_3$, schied sich aus einem lauwarmen Gemisch von 1 Mol. β-Naphtylamin, 2 Mol. Phenylhydrazin und 1 Mol. Zinkjodid in alkoholischer Flüssigkeit nach dem Erkalten und nach dem Einimpfen einiger durch Verdampfen des Gemisches erhaltener Kristalle sehr langsam ab. Die Verbindung ist löslich in Alkohol, sowie Äther, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Benzol oder Chloroform und zersetzt sich rasch gegen 155°. Ähnlich dem Anilin und Naphtylamin vereinigen sich auch andere organische Basen, insbesondere die Pyridinbasen mit Phenylhydrazin und Metallsalzen zu komplexen Verbindungen, deren nähere Untersuchung Verfasser zurzeit noch verfolgt. *Kb.*

J. Moitessier. Über einige Kupferphenylhydrazinsalze [1]. — Mit Kupferchlorür, -bromür, -jodür bildet Phenylhydrazin, analog dem Ammoniak, Anilin und Pyridin, kristallisierbare Verbindungen, die in kaltem Wasser nahezu unlöslich sind, aber von Natriumhyposulfitlösungen aufgenommen werden. Alkohol und Äther ent-

[1] Bull. soc. chim. [3] 21, 666—668.

zieht den Salzen das Phenylhydrazin. An der Luft, besonders an feuchter Luft, zersetzen sie sich allmählich, bei höherer Temperatur dagegen rasch. *Phenylhydrazinkupferchlorür*, $2\,Cu_2Cl_2 . 5\,C_6H_5 . N_2H_3$, wurde erhalten durch Einwirkung von überschüssigem Phenylhydrazin auf eine Lösung von Kupferchlorür in einer 10proz. luftfreien Kochsalzauflösung als weißes, amorphes Pulver, das sich leicht in 60° warmem Wasser löste und sich dann beim Erkalten in nadelförmigen Kristallen ausschied. Beim Erhitzen beginnt gegen 65° die Zersetzung. Das ähnlich dargestellte *Phenylhydrazinkupferbromür*, $2\,Cu_2Br_2 . 7\,C_6H_5 . N_2H_3$, fiel als amorphes Pulver aus, das sich in der Mutterlauge beim mäßigen Erwärmen löste und beim Erkalten in feinen Nadeln auskristallisierte. Gegen 70° beginnt seine Zersetzung. *Phenylhydrazinkupferjodür*, $Cu_2J_2 . 4\,C_6H_5N_2H_3$, wurde dargestellt durch tropfenweisen Zusatz von 20 ccm Phenylhydrazin zu einer Lösung von 19 g Kupferjodür in 200 ccm einer 20proz. Lösung von Natriumhyposulfit. Es fiel als weißer, sehr voluminöser Niederschlag aus, der zunächst mit phenylhydrazinhaltigem Wasser, dann mit reinem Wasser gewaschen und schließlich im Vakuum getrocknet wurde. Die so erhaltene Verbindung ist nicht deutlich kristallinisch. Bei rascherem Zusatz des Phenylhydrazins schied sich indessen das Produkt in Prismen und rhombischen Blättchen aus. Die Verbindung ist etwas beständiger als die beiden vorausgehenden, da sie sich erst über 100° zersetzt, und zwar sehr rasch bei 170°. — Bei der Einwirkung von überschüssigem Phenylhydrazin auf die Cuprihalogensalze werden letztere zunächst zu Cuprosalzen reduziert, die sich alsdann mit dem Phenylhydrazin verbinden. Diese Reduktion findet noch bei — 20° in alkoholischer Lösung statt. In analoger Weise wirkt Phenylhydrazin auf Cuprisulfat ein. Fügt man unter Umschütteln tropfenweise eine 1 proz. Cuprisulfatlösung zu dem zehnfachen Volumen einer 1 proz. Phenylhydrazinlösung, so bildet sich ein blaß rosafarbener, deutlich kristallinischer Niederschlag und gleichzeitig entwickelt sich Stickstoff. Die Verbindung, die Kupfer, Schwefelsäure und Phenylhydrazin enthielt und demnach wahrscheinlich *Cuprosulfatphenylhydrazin* war, zersetzte sich indessen sehr rasch an der Luft. Das Cuprosulfat selbst ist noch nicht bekannt, aber Joannis[1]) hat auf die Existenz von Verbindungen des Cuprosulfates mit Kohlenoxyd und mit Ammoniak hingewiesen, obwohl diese Verbindungen noch nicht isoliert werden konnten. Die Bildung einer analogen Verbindung mit Pyridin

[1]) Compt. rend. 125, 949; JB. f. 1897, S. 948.

hat Verfasser auch bei der Einwirkung von gefälltem Kupfer unter Luftabschluß auf eine Lösung von Kupfersulfat in Gegenwart von Pyridin erhalten. — Kupfernitrat gibt wie das Sulfat in verdünnter Lösung beim Eintropfen in eine wässerige Lösung von Phenylhydrazin einen blaß rosafarbenen Niederschlag, der sich noch rascher zersetzt, wie die analoge Verbindung des Kupfersulfates und wahrscheinlich *Phenylhydrazincupronitrat* ist. Zur Stütze dieser Annahme dient die Beobachtung, daß Kupfernitrat sich dem Sulfat ganz analog verhält unter dem Einflusse von gefälltem Kupfer und in Gegenwart einer organischen Base, wie Pyridin. Die blaue, beim Behandeln einer verdünnten, lauwarmen Lösung von Kupfernitrat mit überschüssigem Pyridin erhältliche Flüssigkeit wird nämlich nach wenigen Minuten bei der Einwirkung von metallischem Kupfer unter Luftabschluß entfärbt, wobei sich ein gelblicher, an der Luft sehr zersetzlicher, unter dem Mikroskop kristallinisch erscheinender Niederschlag ausscheidet. Die farblose Flüssigkeit nimmt an der Luft sehr rasch die blaue Farbe wieder an. *Kb.*

P. Genvresse und P. Bourcet. Über die Verbindungen des Phenylhydrazins mit Alkyljodiden[1]. — Phenylhydrazin und Äthyljodid wirken in unverdünntem Zustande sehr heftig auf einander ein. Diese Reaktion läßt sich indessen, wie die Verfasser konstatiert haben, durch Verdünnungsmittel mäßigen, so daß gut kristallisierbare Produkte erhalten werden. *Einwirkung von Methyljodid auf Phenylhydrazin.* Hierbei entstehen je nach Wahl des Verdünnungsmittels zwei Verbindungen, von denen die eine in absolutem Alkohol unlöslich, die andere löslich ist. Zur Darstellung der in Alkohol *unlöslichen Verbindung* wurde zu einer durch Kältemischung gekühlten Lösung von 125 g Methyljodid in absolutem Alkohol tropfenweise unter Umrühren 50 g Phenylhydrazin zugesetzt. Die Mischung wurde nach einigen Stunden aus der Kältemischung herausgenommen und bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach Verlauf von zwei Tagen begann alsdann die Abscheidung des Körpers, welche nach acht Tagen beendet war. Die erhaltenen Kristalle wurden mit absolutem Alkohol, sodann mit Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 34 g. Der Körper, dem nach der Analyse die Formel $C_6H_5N_2H_2(CH_3)_2J$ zukommt, ist weiß und kristallisiert in langen Prismen. Schmelzp. 122°. In heißem Wasser löslicher, als in kaltem. Neutral gegen Lackmus. Nahezu unlöslich in Alkohol und unlöslich in Äther. Die reine Verbin-

[1]) Compt. rend. 128, 564—566.

dung hält sich in gelbem Glase mehrere Monate unverändert. Konzentrierte und heiße Kalilauge verändern den Körper nicht wesentlich, dagegen verwandelt ihn feuchtes Silberoxyd teilweise in eine rote, harzige Masse, welche nicht unzersetzt destilliert. Mit Fehlingscher Lösung, welche nicht reduziert wird, gibt er einen blaßblauen Niederschlag; mit Mercurichlorid einen weißen, kristallinischen Niederschlag; mit Bleiacetat einen blaßgelben Niederschlag; mit Silbernitrat einen gelben, in Natriumhyposulfit unlöslichen Niederschlag; mit Kupfersulfat einen roten Niederschlag; mit Eisenchlorid einen rostbraunen Niederschlag. Zur Darstellung der in Alkohol *löslichen Verbindung* wurde die mit Kältemischung gekühlte Lösung von 108 g Phenylhydrazin in 500 g Äther tropfenweise unter Umrühren mit 71 g Methyljodid versetzt. Die bereits nach einer Stunde beginnende Abscheidung ist nach Verlauf von zwei Tagen beendet. Die mit Äther gewaschenen Kristalle wurden in Alkohol gelöst. Durch Abkühlen der alkoholischen Lösung mittels Kältemischung kristallisierte der Körper wieder aus, der alsdann mit Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurde. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $(C_6H_5.NH.NH_2)_2.CH_3J$. Die Verbindung ist weiß, kristallisiert in feinen Nadeln, schmilzt bei 125° unter Zersetzung, löst sich leicht in Wasser und reagiert gegen Lackmus neutral. Auch löslich in Alkohol, aber unlöslich in Äther. Sie ist weniger stabil wie die vorhergehende Verbindung, da sie nach einiger Zeit gelb, dann schwarz wird und nach drei bis vier Monaten in eine schwärzliche Flüssigkeit übergeht. Kalilauge verwandelt sie in eine schwarzgelbe Flüssigkeit, welche sich in der Wärme zersetzt. Fehlingsche Lösung, Silbernitrat, Gold- und Platinchlorid werden reduziert. Mit Eisenchlorid entsteht ein gelber Niederschlag unter gleichzeitiger Gasentwickelung, mit Kupfersulfat ein blaßroter und mit Quecksilberchlorid ein gelber Niederschlag. Bei längerer Berührung mit Äther wird der Körper in das erstere Produkt verwandelt und der filtrierte Äther scheidet nach einiger Zeit ein schweres, jodhaltiges, nicht destillierbares Öl ab. Die *Einwirkung des Äthyljodids auf Phenylhydrazin* ist unter denselben Bedingungen ganz analog derjenigen des Methyljodids. Die in Alkohol unlösliche Verbindung, $C_6H_5.N_2H_2(C_2H_5)_2J$, schmilzt bei 116° unter Zersetzung und die in Alkohol lösliche Verbindung schmilzt bei 27° zu einer gelben Flüssigkeit. Beide Körper besitzen die gleichen Eigenschaften wie die korrespondierenden, oben beschriebenen Körper, nur lassen sie sich leichter reinigen und sind stabiler. *Kb.*

J. Allain-Le Canu. Einwirkung des Phenylhydrazins auf die Alkylbromide, -chloride und -jodide[1]). — Nachdem von Genvresse und Bourcet[2]) die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Methyl- und Äthyljodid untersucht worden ist, haben die Verfasser das Verhalten der Alkylbromide und -chloride, sowie weiterhin der höheren Alkyljodide gegen die genannte Base geprüft. *Einwirkung von Äthylbromid auf Phenylhydrazin.* In eine ätherische, mittels Kältemischung gekühlte Lösung von 1 Mol. Phenylhydrazin wurden allmählich 0,5 Mol. säurefreies Äthylbromid eingetragen. Nach 24 Stunden wurde der ausgeschiedene Kristallbrei abgesaugt und in absolutem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen dieser Lösung auf —15° kristallisierten schöne Nadeln eines basischen Phenylhydrazinbromhydrates aus, das auf 1 Mol. Bromwasserstoff 2 Mol. der Base enthielt. Der Körper, der als eine Verbindung von Phenylhydrazinbromhydrat mit Phenylhydrazin betrachtet wird, dissoziiert in Gegenwart von Alkohol und verliert bei 100° 1 Mol. der Base. Wenig löslich in Äther, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser. Die wässerige Lösung reagiert sauer und gibt mit Silbernitrat einen weißlichen, rasch schwarz werdenden Niederschlag. Die Verbindung, aus der Kalilauge Phenylhydrazin abscheidet, schmilzt bei 195° unter Zersetzung. Geht die Reaktion in alkoholischer Lösung vor sich, so entsteht nur Phenylhydrazinbromhydrat. — Die *Einwirkung von Äthylchlorid auf Phenylhydrazin* ist der des Äthylbromids ganz analog. Das basische Phenylhydrazinchlorhydrat gleicht sehr dem korrespondierenden Bromhydrat, besitzt ganz ähnliche Eigenschaften, ist aber weniger stabil als jenes, da es 1 Mol. der Base viel leichter abgibt. Das basische Salz schmilzt gegen 225° unter Zersetzung. *Einwirkung des Propyljodids und n-Butyljodids auf Phenylhydrazin.* Unter den oben angegebenen Reaktionsbedingungen gleichen die beiden Alkyljodide in ihrem Verhalten nicht gänzlich dem des Methyl- und Äthyljodids, denn Verfasser konnte nur die Verbindungen der Formel $(C_6H_5N_2H_3)_2 . C_3H_7J$ und $(C_6H_5N_2H_3)_2 . C_4H_9J$ erhalten. Erstere kristallisiert aus Alkohol in verfilzten Nadeln, die in Alkohol, sowie Wasser löslich, in Äther wenig löslich sind und gegen 122° schmolzen. Letztere ist der vorausgehenden sehr ähnlich, schmilzt aber erst bei 126°. Das Verhalten der Alkylbromide und -chloride gegen Phenylhydrazin ist demnach, wie Verfasser auch angenommen hat, ein anderes als das der korrespondierenden

[1]) Compt. rend. 129, 105—106. — [2]) Daselbst 128, 564; vergl. das vorangehende Referat.

Alkyljodide. Weiterhin zeigen die höheren Alkyljodide in ihrem Verhalten gegen die genannte Base einen Unterschied im Vergleich zu dem des Methyl- und Äthyljodids. *Kb.*

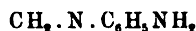
M. Hischmann. Zur Kenntnis des Äthylenphenylhydrazins[1]). — Anschließend an eine Arbeit von A. Michaelis und O. Burchard[2]) wurden weitere Derivate des *Äthylenphenylhydrazins:*





hergestellt. *Athylenphenylhydrazin* vereinigt sich leicht mit Phenylcyanat unter Bildung eines gelben, klebrigen Öls, *des Äthylenbisdiphenylsemicarbazids*, das sich in den meisten organischen Lösungsmitteln nicht löst. Aus siedendem Alkohol wird es in kleinen, zarten Prismen erhalten; Schmelzp. 207 bis 208°. Das *Äthylenbisphenylsemicarbazid* wurde vom Verfasser aus salzsaurer Lösung des Hydrazins und Kaliumcyanat gewonnen; Schmelzp. 237,5°. Es löst sich nur in Alkohol und hat basische Eigenschaften. Seine Lösung in Eisessig hinterläßt beim Verdunsten das essigsaure Salz. Der *Äthylenbisphenylcarbazinsäureäthylester* wurde in ätherischer Lösung aus Äthylenphenylhydrazin und Chlorkohlensäureester unter energischer Reaktion erhalten. Derselbe schied sich aus heißem Alkohol in kleinen, weißen Kristallen aus; Schmelzp. 170 bis 171°. *Äthylenbisphenylcarbazinsäuremethylester*, der auf dieselbe Weise in Form glänzender, weißer Kristallblättchen gewonnen wurde, schmolz bei 176 bis 177°. Weiter fand der Verfasser, daß beim Eintragen einer ätherischen Lösung von Äthylenphenylhydrazin in eine Lösung von Phosgen in Toluol das *Äthylencarbonylbisphenylhydrazid* entsteht. Es bildet glänzende, farblose Nadeln; Schmelzp. 199 bis 200°. Das *Äthylenbisphenylpikrazid* wurde mittels Pikrylchlorid als rotes, schweres Pulver erhalten und aus Essigäther kristallisiert. Es besitzt saure Eigenschaften und schmilzt bei 202,5° unter Zersetzung. Aus der Mutterlauge erhielt der Verfasser das salzsaure Salz des *Phenylhydrazinäthylenphenylpikrazids* in dicken, orangeroten Kristallen mit $4^1/_2$ Mol. Kristallwasser, die an der Luft verwittern und bei 165 bis 166° schmelzen. Das freie *Monopikrazid:*





wurde aus dem Salz durch Zugabe von Natron in alkoholischer Lösung als rotbraunes Kristallpulver erhalten; Schmelzp. 152°.

[1]) Ann. Chem. 310, 156—164. — [2]) Daselbst 254, 115; JB. f. 1889, S. 1257.

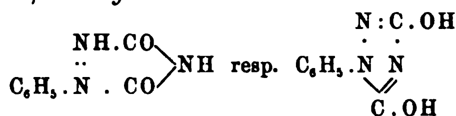
Auch das *schwefelsaure Salz*, gelbe, kleine Nadeln, Schmelzp. 127 bis 128°, und das *salpetersaure Salz*, gelbrote Nadeln, Schmelzp. 120 bis 121°, wurden dargestellt. Die Kondensation des Monopikrazids mit Benzaldehyd oder Acetanhydrid gelang nicht. Äthylenphenylhydrazin weicht in seinem Verhalten gegen Dinitrochlorbenzol, Jodmethyl und Benzylchlorid, mit denen es keine Verbindungen gab, von dem des Äthylphenylhydrazins und Phenylhydrazins [1]) ab. *Kb.*

Hans Rupe und Hans Gebhardt. Über unsymmetrische Phenylhydrazinderivate. 5. Phenylhydrazidoameisensäureester [2]). — Im Anschluß an eine frühere vorläufige Mitteilung [3]) berichten die Verfasser eingehend über den Phenylhydrazidoameisensäureester. Acetylphenylhydrazin und Chlorkohlensäureester vereinigen sich beim Kochen in benzolischer Lösung unter Entwickelung von Salzsäure zu *Acetylphenylhydrazidoameisenester*, $C_6H_5 . N(COOC_2H_5) . NH . CO . CH_3$, der aus Benzol in weißen Prismen kristallisirt. Schmelzp. 72 bis 73°. Beim Erhitzen über 100° geht der Ester unter Verlust von Alkohol fast quantitativ in *1-Phenyl-4-methyl-3-oxybiazolon* [4]) über. Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure unter gewissen Vorsichtsmaßregeln wird die Acetylgruppe abgespalten. Der *Phenylhydrazidoameisenester* ist ein wasserhelles, etwas dickflüssiges Öl, das sich an der Luft sehr rasch braun färbt und bei 157° unter 15 mm Druck destilliert. Mit Ausnahme von Wasser, Petroläther und Ligroin löst sich der Ester leicht in den üblichen Solvenzien. Das *Chlorhydrat* ist in Wasser sehr leicht löslich. Sowohl Silberlösung als auch Fehlingsche Lösung werden in der Hitze sofort reduziert. Die alkoholische Lösung des Esters gibt mit Eisenchlorid eine intensive Rotfärbung. Mit Platinchlorid bildet er ein schwer lösliches Doppelsalz. Beim Schütteln des Chlorhydrates mit Benzaldehyd und Natriumacetat entsteht die *Benzalverbindung*, welche aus verdünntem Alkohol in glänzenden, weißen Blättchen kristallisiert vom Schmelzp. 97 bis 98°. Das auf ähnliche Weise erhaltene *Orthonitrobenzalderivat* bildet gelbe, prismatische Kristalle vom Schmelzp. 85 bis 86°. Durch Einwirkung von Kaliumcyanat geht der Ester in *Phenylsemicarbazid-α-carbonsäureester*, $C_6H_5 . N(COOC_2H_5) . NH . CO . NH_2$, über. Schmelzp. 172°. Letzterer ist gegen Säuren sehr beständig, dagegen zersetzt er sich beim Erwärmen mit Alkalien oder Alkali-

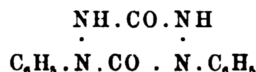
---

[1]) J. pr. Chem. [2] 37, 355; JB. f. 1888, S. 1372; Ber. 30, 2818; JB. f. 1897, S. 2713. — [2]) Ber. 32, 10—17. — [3]) Ber. 29, 829; JB. f. 1896, S. 1949; vergl. auch JB. f. 1898, S. 2593 ff. — [4]) Ber. 21, 1240, 2456; JB. f. 1888, S. 1354.

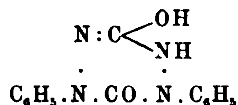
carbonaten unter Abspaltung von Alkohol in *1-Phenylurazol*[1]) oder *1-Phenyl-3,5-dioxytriazol:*



Schmelzp. 262 bis 263°. Mit Natriumnitrit läßt sich eine *Nitrosoverbindung* des Phenylsemicarbazidcarbonsäureesters erhalten, die aus Äther in rötlichgelben Nadeln kristallisiert, bei 75° unter Gasentwickelung schmilzt und durch Reduktion mit Zinkstaub wieder in den ursprünglichen Ester verwandelt wird. Phenylhydrazidoameisensäureester vereinigt sich mit Chlorkohlensäureester zu dem *Urethan* des ersteren Esters *(Phenylhydrazin-α,β-dicarbonsäureäthylester)*, $C_6H_5N(COOC_2H_5).NH.COOC_2H_5$, der bei 58 bis 60° schmilzt und in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Gegen Säuren ist das Urethan sehr beständig, von Alkalien und Alkalicarbonaten wird es dagegen bei gelindem Erwärmen völlig zersetzt, beim Erwärmen mit Anilin geht es in Diphenylharnstoff über. Phenylhydrazidoameisensäureester und Acetamid geben beim Zusammenschmelzen das bei 93 bis 94° schmelzende 1-Phenyl-4-methyl-3-oxybiazolon. Phenylhydrazidoameisensäureester und Phosgen vereinigen sich zu *Diphenylcarbaziddicarbonsäureester*, $C_6H_5.N(CO_2C_2H_5).NH.CO.NH.N(CO_2C_2H_5).C_6H_5$, der aus verdünntem Alkohol in feinen, weißen, moosartig verzweigten Nädelchen kristallisiert, bei 158 bis 159° schmilzt und beim Kochen mit verdünnter Natronlauge unter Abspaltung von Alkohol, Kohlendioxyd und Wasser in *Diphenyldiketotetrazin* (Diphenylurazin) übergeht, das aus der alkalischen Flüssigkeit durch Säuren gefällt wird und aus Eisessig in feinen, weißen Nadeln vom Schmelzp. 264° kristallisiert. Die Verfasser geben im Gegensatz zu Pinner[2]) und Heller[3]) dem Körper die Konstitution:



halten aber auch die tautomere Formel:



[1]) Ber. 20, 2358; JB. f. 1887, S. 684; Ber. 21, 1219; JB. f. 1888, S. 775. — [2]) Ber. 21, 2330; JB. f. 1888, S. 776. — [3]) Ann. Chem. 263, 282; JB. f. 1891, S. 1272.

für möglich, da der Körper beim Kochen mit Acetanhydrid nur ein Monoacetylderivat vom Schmelzp. 173° gibt, das mit Lauge leicht wieder verseift wird. In einer Fußnote wird noch bemerkt, daß bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Phenylhydrazin ohne Kühlung ein Körper entsteht, der aus Ligroin in langen, glänzenden Nadeln kristallisiert und bei 41 bis 42° schmilzt, während Heller[1]) bei der gleichen Reaktion, aber unter guter Kühlung, den Phenylcarbazinsäureester erhielt. Wird die bei 41° schmelzende Substanz mit Chlorkohlensäureester in Benzol gekocht, so entsteht unter Salzsäureabgabe das Urethan des Phenylhydrazidoameisenesters, wird dagegen in die Benzollösung der Substanz Salzsäuregas eingeleitet, so erhält man Phenylcarbazinsäureester. Läßt man indessen Chlorkohlensäureester auf eine siedende Lösung von Phenylhydrazin in Äther einwirken, so bildet sich neben Phenylhydrazinchlorhydrat das Phenylhydrazidoameisensäureesterchlorhydrat. *Kb.*

Ellis Hyde. Zur Kenntnis des p-Nitrophenylhydrazins[2]). — Zur näheren Charakterisierung des p-Nitrophenylhydrazins wurden folgende Derivate desselben dargestellt: *p-Nitrophenylhydrazinpikrat*, rote Nadeln vom Schmelzp. 119 bis 120°. *β-Formylverbindung*, $NO_2 . C_6H_4 . NH . NH . CHO$, strohgelbe Nadeln vom Schmelzp. 182°; *β-Acetylverbindung*, hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 205,5 bis 206°, die sich in Natronlauge mit tiefroter Farbe lösen; *β-Benzoylverbindung*, strohgelbe Nadeln vom Schmelzp. 193°; *Triacetylverbindung*, weiße, seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 179 bis 180°, die durch Verseifen mit verdünnter Lauge in das Monoacetylderivat überging. α-Benzoylverbindung konnte nicht erhalten werden, ebenso waren die Versuche zur Darstellung eines α-Methyl-β-Acetylderivats erfolglos, da entweder nur p-Nitroanilin oder das *β-1-Acetyldimethyl-p-nitrophenylhydrazin*, $NO_2 . C_6H_4 . N(CH_3) . N(CH_3) . COCH_3$, entstand, das in kleinen, gelben Nadeln kristallisierte. Schmelzp. 160 bis 161°. *p-Nitrophenylsemicarbazid*, $NO_2 . C_6H_4 . NH . NH . CO . NH_2$, gelbe Nädelchen, Schmelzp. 211 bis 212° unter Zersetzung; *Acetaldehyd-p-nitrophenylhydrazon*, dunkel goldgelbe Nadeln, Schmelzp. 128,5°; *Benzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon*, rote Kristalle vom Schmelzp. 90°; *m-Nitrobenzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon*, orangerote Blättchen vom Schmelzp. 247°; *p-Nitrobenzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon*, rote, intensiv violett leuchtende Nadeln vom Schmelzp. 249°; *Acetophenon-p-nitrophenylhydrazon*, orangerote Nadeln, Schmelzp. 184

[1]) Ann. Chem. 263, 278; JB. f. 1891, S. 1272. — [2]) Ber. 32, 1810—1818.

bis 185°; *Benzophenon-p-nitrophenylhydrazon*, schwefelgelbe Nadeln vom Schmelzp. 154 bis 155°; *Zimtaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon*, orangerote Kristalle, Schmelzp. 195°; *Brenztraubensäure-p-nitrophenylhydrazon*, schwefelgelbes Pulver, Schmelzp. 219 bis 220°; *Benzilosazon*, gelbes, kristallinisches Pulver vom Schmelzp. 290°; *Phenanthrenchinon-p-nitrophenylhydrazon*, rote Nadeln vom Schmelzp. 245°. Durch Erwärmen der eisessigsauren Lösungen ihrer Komponenten wurden noch *p-Nitrophenylosazone einiger Zucker* dargestellt; *Glucosazon*, rotes Pulver vom Schmelzp. 257° unter Zersetzung; *Maltosazon*, rotes Pulver vom Schmelzp. 261° unter Zersetzung; *Lactosazon*, rotes Pulver vom Schmelzp. 258°. Raffinose reagierte erst nach halbstündigem Erwärmen mit der Hydrazinbase unter Bildung des Dextrosazons, während nach vorausgegangenem Kochen der Raffinose mit Essigsäure die Osazonbildung der gespaltenen Biose sehr rasch vor sich geht. In der Absicht, zu Indolderivaten zu gelangen, wurde Aceton-p-nitrophenylhydrazon mit Zinkchlorid erhitzt. Merkwürdigerweise entstand indessen hierbei Dichloranilin. Diese Reaktion wurde noch an folgenden Versuchen weiter verfolgt: I. Beim Erhitzen von salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin mit Chlorzink bildete sich ebenfalls Dichloranilin, ohne daß im Reaktionsprodukt Hydrazin nachgewiesen werden konnte. II. Mit demselben Erfolg wirkte Chlorzink auf ein Gemisch von Hydrazinsulfat und p-Chlornitrobenzol ein. III. Beim Erhitzen von salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin mit konzentrierter Salzsäure auf 200° im geschlossenen Rohr entstand ein Körper, der nach der Behandlung mit Acetanhydrid und Natriumacetat bei 177° schmolz und nichts anderes als p-Chloracetanilid war. Hydrazin konnte auch in diesem Falle nicht festgestellt werden. IV. Beim Erhitzen von salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin mit konzentrierter Salzsäure auf 120 bis 130° wurde im Reaktionsprodukt neben Nitrobenzol und p-Nitranilin nur unverändertes Hydrazin festgestellt. *Kb.*

Eugen Bamberger und Armand Stiegelmann. Über die Einwirkung von Nitrosoarylen auf asymmetrisch alkylierte Arylhydrazine[1]. — Ähnlich der Kondensation von Nitrosoarylen mit monoarylierten Hydrazinbasen zu Azohydroxyamiden verläuft die Reaktion zwischen Nitrosoarylen und unsymmetrisch substituierten Hydrazinen vom Typus $\frac{Ar}{R}{>}N.NH_2$. Durch Kombination dieser beiden Körperklassen entstehen neue Verbindungen vom Typus

[1]) Ber. 32, 3554—3560.

$$Ar.\underset{O}{\overset{}{N}}:N.\underset{R}{N}.Ar$$

welche als *Azoamidoxyde* bezeichnet werden. Als Zwischenprodukt tritt auch hier wahrscheinlich ein aldolartiges Additionsprodukt[1]) auf, aus dem alsdann durch Dehydrogenisierung die neue Verbindung hervorgeht. Der Zusammenhang der beiden Reaktionen ist aus folgenden Formeln leicht ersichtlich:

$$\text{I.}\quad C_6H_5.NO + H_2N.NH.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.\underset{OH}{N}.\underset{H}{N}.\underset{H}{N}.C_6H_5$$

$$\longrightarrow C_6H_5.\underset{OH}{N}.N:N.C_6H_5 + H_2$$

Phenylazohydroxyanilid

$$\text{II.}\quad C_6H_5.NO + H_2N.\underset{CH_3}{N}.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.\underset{OH}{N}.\underset{H}{N}.\underset{CH_3}{N}.C_6H_5$$

$$\longrightarrow C_6H_5.\underset{O}{N}:N.\underset{CH_3}{N}.C_6H_5 + H_2$$

Phenylazomethylanilidoxyd

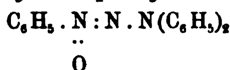
Das ausscheidende Wasserstoffmolekül wirkt natürlich reduzierend, weshalb neben dem Azoamidoxyd und Azoamid noch verschiedene Nebenprodukte auftreten, wie z. B. sekundäre Arylamine, Arylhydroxylamine und Azoxyverbindungen. Die bisher untersuchten Azoamidoxyde sind gut kristallisierende, gelb gefärbte, sehr beständige Verbindungen, indifferent gegen Basen und Säuren. Eisessigsaures Naphtylamin vermögen sie nicht zu röten, wodurch sie sich von den Azoamiden unterscheiden. Durch Reduktionsmittel gehen sie in Azoamide (Diazoamidokörper), primäre und sekundäre Arylamine, Azo-, Azoxy-, Hydrazoverbindungen, Hydrazine und Ammoniak über. Von der Natur des Objektes und von dem Reduktionsverfahren hängt es ab, welche von den Substanzen entstehen. Nitrosobenzol und α-Methylphenylhydrazin vereinigen sich zu *Phenylazomethylanilidoxyd*,

$$C_6H_5.\underset{O}{N}:N.N<\begin{smallmatrix}CH_3\\ C_6H_5\end{smallmatrix}$$

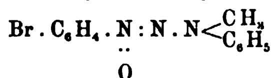
wobei als Nebenprodukte Phenylazomethylanilid und Monomethylanilin auftreten. Das Oxyd kristallisiert in glänzenden, schwefelgelben Nadeln vom Schmelzp. 72°. In Benzol und Alkohol leicht, in kaltem Petroläther schwer, in Wasser kaum löslich. Mit Wasserdampf langsam flüchtig. Mit eisessigsaurem Naphtylamin

[1]) Ber. 29, 103; JB. f. 1896, S. 1919.

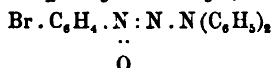
tritt erst nach Zusatz von Zinkstaub die typische Azoamidoreaktion ein. Nitrosobenzol und asymmetrisches Diphenylhydrazin vereinigen sich zu *Phenylazodiphenylamidoxyd*,



Als Nebenprodukt tritt Phenylhydroxylamin auf. Das Oxyd kristallisiert in glänzenden, büschelförmig gruppierten, schwefelgelben Nadeln vom Schmelzp. 128,5 bis 129°. In den üblichen Solvenzien leicht löslich. p-Bromnitrosobenzol und as-Methylphenylhydrazin liefern *p-Bromphenylazomethylanilidoxyd*,

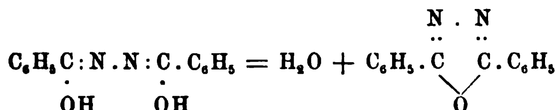


Als Nebenprodukte treten p-Bromphenylazomethylanilid, p-p-Dibromazooxybenzol und Methylanilin auf. Das Oxyd bildet messinggelbe Blättchen, Schmelzp. 77 bis 78° und löst sich nur in kaltem Petroläther schwer. p-Bromnitrosobenzol und as-Diphenylhydrazin geben *p-Bromphenylazodiphenylamidoxyd*,



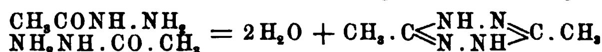
und als Nebenprodukte: p-Bromphenylhydroxylamin und p-p-Dibromazooxybenzol. Das Oxyd kristallisiert in goldgelben Nadeln vom Schmelzp. 119 bis 120°, die sich in Alkohol, Eisessig und Ligroin erst beim Erwärmen lösen. *Kb.*

Guido Pellizzari. Über die Darstellung einiger Hydrazide und ihre Umwandlungsprodukte[1]). — *Dibenzoylhydrazid* wurde erhalten durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Hydrazinsulfat in Gegenwart von Kaliumhydroxyd. Schmelzp. 238°. Die Ausbeute betrug 90 Proz. Wird das Hydrazid sechs Stunden lang auf 280° erhitzt, so destilliert etwas Wasser nebst einer kleinen Menge einer öligen Substanz von Bittermandelölgeruch ab. Im Rückstande bleibt eine dunkle Flüssigkeit, die nach dem Erkalten erstarrt. Durch Lösen in Alkohol und Entfärben mit Tierkohle wurde sie gereinigt. Das Hauptprodukt ist *Diphenylbiazoxol*, das sich in glänzenden Lamellen ausscheidet und bei 140° schmilzt.



[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 8, I, 327—332.

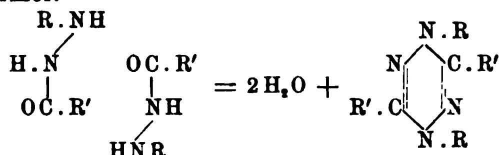
Neben diesem Körper entsteht noch in kleiner Menge eine schwerer lösliche Substanz und in der Mutterlauge bleibt etwas Diphenyl-3, 5-triazol zurück. Durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure wird das Hydrazid in Benzoësäure und Hydrazinchlorhydrat gespalten. Mit wässeriger Lauge zersetzt es sich nicht. Mit alkoholischer Lauge bildet sich das Kaliumsalz des Dibenzoylhydrazids. — Essigester reagiert mit Hydrazinhydrat unter Bildung des Monoacetylhydrazids. Das *Diacetylhydrazid*, das übrigens aus dem Monoderivat durch weitere Einwirkung von Essigester selbst bei höherer Temperatur nicht erhalten werden konnte, entstand leicht durch allmähliche Einwirkung von Acetanhydrid auf Monoacetylhydrazid. Es kristallisiert aus Alkohol in dünnen Nadeln vom Schmelzp. 140°. Aus verdünntem Alkohol scheidet es sich mit Kristallwasser aus. Noch einfacher wird das Diacetylderivat erhalten, wenn man auf eine Mischung von Hydrazinsulfat mit geschmolzenem Natriumacetat Acetanhydrid einwirken läßt und das Reaktionsprodukt mit Alkohol extrahiert. *Diformylhydrazid* wurde dargestellt durch Behandlung von Hydrazinsulfat mit Natriumformiat bei 100° und Extraktion des Gemisches mit Alkohol. — Monoacetylhydrazid verliert bei achtstündigem Erhitzen auf 180 bis 190° Wasser und geht in *Dimethyltetrazolin*,



$$\begin{matrix} CH_3CONH.NH_2 \\ NH_2NH.CO.CH_3 \end{matrix} = 2H_2O + CH_3.C \begin{matrix} \lessgtr NH.N \gtrless \\ N.NH \end{matrix} C.CH_3$$

über. Die Base scheidet sich aus Alkohol in prismatischen Kristallen aus und schmilzt bei 196°. Das Sulfat, das Chlorhydrat und das Chloroplatinat der Base wurden hergestellt. Das *Monoacetylderivat* der Base bildet sich bei der Einwirkung von Acetanhydrid. Schmelzp. 163°. Das Diacetylderivat ist schwer zu erhalten. — Beim Erhitzen des Diacetylhydrazids auf 180 bis 190° während acht bis zehn Stunden spaltet sich Wasser und Essigsäure ab unter Bildung eines sirupartigen Produktes, das aus Aceton in Prismen kristallisiert, bei 163° schmilzt und nichts anderes als Monoacetyldimethyltetrazolin ist, das beim Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure in *Dimethyltetrazolin* übergeht. — Diformylhydrazid liefert beim Erhitzen auf 160° während sieben bis acht Stunden neben Wasser, Ameisensäure und einer kleinen Menge eines Körpers vom Schmelzp. 263°, der ein sekundäres Produkt ist, noch eine, nicht kristallisierende, Substanz, die beim Erhitzen mit Salzsäure in Ameisensäure und Tetrazolinchlorhydrat zerfällt. Letzteres kristallisiert in durchsichtigen Lamellen vom Schmelzp. 150° und gibt die Reaktion von Anderson. Die freie Base konnte nicht in freiem Zustande erhalten werden. Die beiden

zuletzt genannten Diacylhydrazide verhalten sich also, im Vergleich zu Dibenzoylhydrazid, wesentlich anders. Die Synthese des Dimethyltetrazolins und die des Tetrazolins mit den beiden genannten Diacylhydraziden ist ähnlich derjenigen des n-Diphenyltetrazolins [1]). Die Reaktion kann demnach durch die allgemeine Formel:



ausgedrückt werden, worin R = Alkohol- oder Säureradikal, R' = H des Formyls oder CH_3 des Acetyls ist. Im vorliegenden Falle wird sich also zunächst Diacetylmethyltetrazolin bezw. Diformyltetrazolin bilden, die indessen durch das gebildete Wasser teilweise verseift werden. Durch völlige Verseifung bildet sich schließlich als Endprodukt Dimethyltetrazolin und Tetrazolin selbst. *Kb.*

P. Cazeneuve und Moreau. Über die Darstellung der Carbazide. Einwirkung der Hydrazine auf Kohlensäurephenylester [2]). — Die Reaktion zwischen Kohlenoxychlorid und Phenylhydrazinen läßt sich für die Herstellung der Carbazide nicht verwenden, da sie zu energisch verläuft und zu verschiedenen Verbindungen führt. Zweckmäßiger läßt man die Hydrazine auf Kohlensäuremethylester, Harnstoff oder Urethane einwirken. So haben Curtius und Heidenreich [3]) das Carbazid aus Hydrazinhydrat und Kohlensäureester bei 100° erhalten. Ferner entsteht mit guter Ausbeute das Carbazid des Phenylhydrazins bei der Einwirkung dieser Base auf Harnstoff und Urethan [4]). Die Verfasser haben nun konstatiert, daß sich für die Herstellung der Carbazide auch die Kohlensäurephenylester mit ausgezeichnetem Erfolge verwenden lassen, wobei es nur genüge, die Reaktionstemperatur nach den angewendeten Hydrazinen oder Kohlensäureestern zu regulieren. $4\,NH_2.NHR + CO_3(C_6H_5)_2 = CO(NH.NHR)_2 + 2\,C_6H_6O.NH_2.NHR$. a) *Einwirkung des Hydrazins auf Kohlensäurediphenylester.* 25 g Hydrazin, gelöst in 25 g Wasser, wurden zu 25 g des Carbonats gegossen, wobei sich die Mischung erhitzt und das Carbonat sich löst. Während des Erkaltens kristallisierte das Hydrazinphenat in Flittern aus, dessen

[1]) Gazz. chim. ital. 26, II, 430; JB. f. 1896, S. 1723. — [2]) Compt. rend. 129, 1254—1257. — [3]) Ber. 27, 55; JB. f. 1894, S. 1207. — [4]) Ber. 20, 3372; JB. f. 1887, S. 685.

Zusammensetzung nach der Analyse der Formel $(C_6H_6O)_2.NH_2.NH_2.(C_6H_6O)_2$, entsprach. Schmelzp. 63 bis 64°. Beim Verdampfen des Filtrats im Vakuum blieb das von Curtius und Heidenreich aufgefundene Carbazid, $CO(NH.NH_2)_2$, zurück. Schmelzp. 152 bis 153°. — b) *Einwirkung des Phenylhydrazins auf Kohlensäurediphenylester.* Erhitzt man 1 Mol. des Esters (25,0) mit 4 Mol. der Base (50,0) eine Stunde auf 160 bis 170°, so bildet sich das der Formel $CO(NH.NH.C_6H_5)_2$ entsprechende Carbazid. Ausbeute 70 Proz. Während der Reaktion entwickelte sich Kohlensäure nur in Spuren und die Flüssigkeit färbte sich schwach gelb. Die beim Erkalten der Reaktionsflüssigkeit sich ausscheidende kristallinische Masse wurde zunächst mit 200 g warmem, 60grädigem, stark salzsäurehaltigem Alkohol behandelt und dann aus 60grädigem Alkohol umkristallisiert. Den Schmelzpunkt der Verbindung fanden die Verfasser bei 169 bis 170°, entgegen den Angaben (151°) von Skinner u. Ruhemann. Mit gleich guter Ausbeute wurde dieses Carbazid auch durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Kohlensäureguajakolester erhalten. — c) *Einwirkung des Methylphenylhydrazins auf den Kohlensäurediphenylester.* Die Reaktion verläuft ebenso wie bei den vorausgehenden Versuchen. Wurden 50 g unsymmetrisches Methylphenylhydrazin und 25 g Ester eine Stunde auf 160 bis 170° erhitzt, so bildete sich das Carbazid des Methylphenylhydrazins, $CO(NH.NCH_3C_6H_5)_2$, das nach der Behandlung mit salzsäurehaltigem Wasser aus 60grädigem Alkohol in weißen Kristallen kristallisierte, die sich an der Luft nicht veränderten. Der Körper schmilzt bei 149 bis 150°, destilliert nicht unzersetzt, ist unlöslich in Wasser, löslich in 60grädigem, heißem Alkohol, ferner löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Nitrobenzol. Kupfersalze werden intensiv blau gefärbt. Sekundäre, symmetrische Hydrazine treten wegen ihrer geringen Basizität mit den Kohlensäurephenylestern nicht in Reaktion, wie z. B. Hydrazobenzol. — d) *Einwirkung des β-Naphtylhydrazins auf Kohlensäurediphenylester.* Erwärmt man 4 Mol. der Base (28 g) und 1 Mol. des Esters (8 g) eine halbe Stunde auf 150°, so entsteht in kleiner Menge das Carbazid des β-Naphtylhydrazins, $CO(NH.NH.C_{10}H_7)_2$, welches aus salzsäurehaltigem, 60grädigem Alkohol umkristallisiert wurde. Löslich in Alkohol und Äther. Erwärmt man indessen 2 Mol. der Base (14,0) und 1 Mol. des Esters (8,0) drei Stunden auf dem Wasserbade, so erhält man das Urethan, $CO{<}{}^{NH.NH.C_{10}H_7}_{OC_6H_5}$, das nach dem Waschen mit salzsäurehaltigem Wasser mehrmals aus 80grädigem Alkohol unter

Zusatz von Tierkohle umkristallisiert wurde. Schwach gelbliche Flitter, die nicht unzersetzt schmelzen. Die Verfasser sind der Ansicht, daß sich analoge, aromatische Urethane durch Behandlung der Kohlensäurephenylester mit einer berechneten Menge der bezüglichen Hydrazine darstellen lassen. *Kb.*

W. Marckwald. Über stereoisomere Thiosemicarbazide. II [1]). — Im Anschluß an eine frühere Mitteilung [2]) über die Existenz des Diphenylthiosemicarbazids und einiger analog konstituierten Verbindungen in zwei stereoisomeren Formen berichtet Verfasser über weitere Beobachtungen in dieser Richtung. Zur Feststellung der sterischen Konfiguration der Thiosemicarbazide hat sich als bequemstes Verfahren die Reaktion mit Phosgen erwiesen. Die stabilen Synformen liefern dabei die gegen Säuren und Basen indifferenten Thiobiazolone und die labilen Antiformen die Imidobiazoloxylmercaptane, welche ausgesprochene Säuren sind. Es wurden nun eine große Anzahl der Kondensationsprodukte aus aromatischen Hydrazinen mit Senfölen auf ihre Fähigkeit zur Bildung stereoisomerer Thiosemicarbazide geprüft, wobei sich folgendes ergab: I. Phenylhydrazin vereinigt sich mit Senfölen stets zu labilen Thiosemicarbaziden der Antiform, die sich durch Erhitzen oder durch Kochen mit Salzsäure in alkoholischer Lösung zur stabilen Synform umlagern. II. Ist die Parastellung im Phenylhydrazin besetzt, so verhalten sich die Hydrazine wie die Muttersubstanz. III. Ist die Ortho- oder Metastellung besetzt, so entstehen nur stabile Thiosemicarbazide der Synform. IV. Von der Natur der Senföle, gleichgültig, ob aliphatisch oder aromatisch, oder endlich in letzterem Falle in o-, m- oder p-Stellung substituiert, ist die Fähigkeit zur Bildung stereoisomerer Thiosemicarbazide völlig unabhängig. V. Die labilen Verbindungen der Antiform schmelzen stets niedriger als die stabilen Stereoisomeren. VI. Sekundäre Hydrazine sind zur Bildung von stereoisomeren Formen nicht befähigt. Ausnahmen von diesen Regeln, die sich nur in der Naphtalinreihe finden, sind wahrscheinlich durch räumliche Behinderungen veranlaßt. In verschiedenen Tabellen ist das Beobachtungsmaterial übersichtlich zusammengestellt. Weiterhin hat Verfasser auch die Hydroxylthioharnstoffe auf ihre Fähigkeit zur Bildung stereoisomerer Formen geprüft, aber mit negativem Resultat. Neben diesen leicht zersetzlichen, von Voltmer [3]) beschriebenen Verbindungen wurden auch die

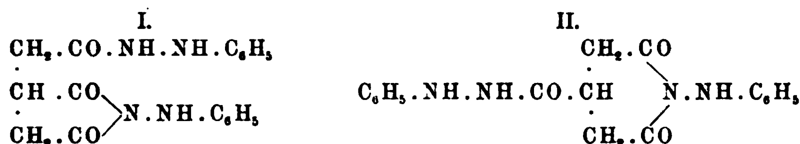
[1]) Ber. 32, 1081—1087. — [2]) Ber. 25, 3098; JB. f. 1892, S. 952. — [3]) Ber. 24, 378; JB. f. 1891, S. 723.

beständigeren Alkyloxythioharnstoffe untersucht, von denen *Methyl-* und *Äthylbenzyloxythioharnstoff*, $R.NH.CS.NH.O.CH_2.C_6H_5$, durch Mischen alkoholischer Lösungen von Methyl- bezw. Äthylsenföl mit α-Benzylhydroxylamin neu dargestellt wurden. Beide kristallisieren aus Ligroin in langen, weißen, verfilzten Nadeln. Die *Methylverbindnng* schmilzt bei 87°, die *Äthylverbindung* bei 67°. *Kb.*

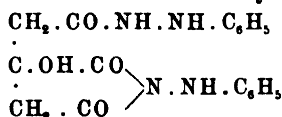
C. Manuelli und E. de Righi. Einwirkung des Phenylhydrazins auf Tricarballylsäure und Citronensäure [1]). — Phenylhydrazin bildet mit den zweibasischen Säuren neben den Salzen noch Kondensationsprodukte, die sich vom Pyrrol oder Pyridin ableiten. Die Verfasser haben nun in dieser Hinsicht das Verhalten der Tricarbonsäuren geprüft. Auch die Aconitsäure sollte in den Kreis der Untersuchung hineingezogen werden; da aber die Reaktion wegen der doppelten Bindung zu komplizierten Produkten führt, so wird Verfasser später darüber berichten. Von der Tricarballylsäure ist bereits das Monohydrazid [2]), von der Citronensäure das Biphenylhydrazincitrat [3]) beschrieben. Das analoge Salz der Tricarballylsäure haben die Verfasser dargestellt. Mono- oder Triphenylhydrazinsalze konnten nicht erhalten werden. Es wurde auch versucht, das Monophenylhydrazid der Citronensäure nach der Methode von Emery durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetylcitronensäure darzustellen, aber die erhaltene ölige Flüssigkeit, die zweifellos Monophenylhydrazid war, konnte nicht gereinigt werden und ging leicht in Triphenylhydrazid über. Die Kondensationsprodukte, welche durch Erhitzen von 2 Mol. Phenylhydrazin und 1 Mol. Säure auf 100° entstehen, enthalten eine Phenylhydrazidgruppe, während das zweite Molekül Phenylhydrazin mit den beiden Carboxylgruppen unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser und unter Bildung von Pyrrolderivaten zusammentritt. Die für diese Verbindungen angegebenen fünf möglichen Formeln enthalten sämtlich 3NH-Gruppen. Von diesen fünf Formeln kommen diejenigen in Wegfall, welche 2 Atome Stickstoff im Kern enthalten. Da das Bibenzoylderivat des Kondensationsproduktes identisch ist mit der aus 2 Mol. α-Benzoylphenylhydrazin und Tricarballylsäure erhaltenen Verbindung, und infolgedessen die Kondensation unter Austritt der beiden an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome vor sich gegangen sein muß, so bleiben demnach nur die beiden Formeln:

---

[1]) Gazz. chim. ital. 29, II, 148—161. — [2]) Emery, Ber. 24, 599; JB. f. 1891, S. 1731. — [3]) De Vries, Ber. 28, 2612; JB. f. 1895, S. 2634.



übrig, von denen die erstere die wahrscheinlichere ist, da bei der Destillation des Produktes mit Zinkstaub Pyrrol erhalten wird. Identisch ist das Verhalten der Citronensäure, demnach muß dem Kondensationsprodukt derselben mit Phenylhydrazin die Formel:



zukommen. Für diese Produkte wurde der Name Phenylhydrazide beibehalten. — Beim Erwärmen von Tricarballylsäure mit 2 Mol. Phenylhydrazin auf dem Wasserbade entsteht eine rote Masse, welche nach dem Behandeln mit Alkohol das *Tricarballyldiphenylhydrazid* zurückläßt. Es kristallisiert aus verdünntem Eisessig in kleinen weißen Nädelchen. Schmelzp. 229 bis 230°. Die gleiche Verbindung entsteht auch beim längeren Erhitzen von Phenylhydrazinsalz der Tricarballylsäure in alkoholischer Lösung. Beim Erhitzen mit Zinkstaub und Quarzsand destilliert nur Pyrrol, aber kein Pyridin ab. Das *Dibenzoylderivat* wurde nach der Baumannschen Methode hergestellt. Durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin wurde es gereinigt. Weißes, amorphes Pulver. Schmelzp. 140 bis 145°. Dasselbe Derivat entsteht bei der Einwirkung von as-Benzoylphenylhydrazin auf Tricarballylsäure. Das *Dinitrosoderivat* bildet sich bei der Einwirkung von Salzsäure auf das in wässeriger Nitritlösung suspendierte Biphenylhydrazid und kristallisiert aus Benzol-Ligroinmischung in mikroskopischen, gelbbraunen Kristallen. Das *Phenylhydrazinsalz* der Tricarballylsäure scheidet sich aus einer alkoholischen Auflösung der Säure und 2 Mol. Phenylhydrazin auf Zusatz von Äther in Täfelchen aus. Schmelzp. 180°. Leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Benzol und Äther löslich. — *Citryldiphenylhydrazid* wurde analog dem Tricarballylderivat hergestellt. Es scheidet sich aus Essigester in kleinen, weißen Kriställchen aus. Schmelzp. 208°. Die gleiche Verbindung entsteht beim Erhitzen des Phenylhydrazincitrates mit absolutem Alkohol am Kühler. Beim schwachen Erwärmen mit Acetanhydrid geht es in ein *Diacetylderivat* über, das aus benzolischer Lösung durch Ligroin in gelblichweißen, mikroskopischen Nadeln ausgefällt wird.

Schmelzp. 138°. Das nach der Baumannschen Methode erhältliche *Dibenzoylderivat* ist fast weiß, amorph, in allen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin leicht löslich. Schmelzp. 129 bis 130°. Wird das Bibenzoylderivat in wässeriger Nitritlösung suspendiert und dann mit Salzsäure versetzt, so bildet sich das *Dibenzoylmononitrosoderivat*, das aus benzolischer Lösung durch Ligroin gefällt wird, leicht löslich ist und bei 83 bis 88° unter Zersetzung schmilzt. Ein *Nitrosoderivat* in Form eines rotgelben Niederschlages wurde noch bei der Einwirkung von Salzsäure und Nitrit auf Citrylbiphenylhydrazid erhalten, das aber wegen seiner Unbeständigkeit nicht analysiert werden konnte. *Triphenylhydrazid der Acetylcitronensäure* entsteht beim Erwärmen von Phenylhydrazin mit Acetylcitronensäureanhydrid in ätherischer Lösung. Letzteres wurde erhalten durch Behandlung von entwässerter Citronensäure mit Acetylchlorid. Das Hydrazid, $C_{26}H_{28}N_6O_5$, schmilzt bei 138° und löst sich in Eisessig leicht, in Chloroform und Alkohol weniger, in Äther, Benzol, Ligroin überhaupt nicht. Aus dem Triphenylhydrazid entsteht mittels der Baumannschen Reaktion ein *Triacetylderivat* in weißen Kristallen vom Schmelzp. 132°. Das *Phenylhydrazincitrat* wurde bereits von de Vries dargestellt. Dasselbe geht bei der Behandlung mit Schwefelsäure in *p-Phenylhydrazinsulfosäure* [1]) über. Schmelzp. 286°. Ausbeute gut. *Kb.*

Paul C. Freer. Über die Konstitution der Phenylhydrazone [2]). — Den Phenylhydrazinverbindungen der Ketone und Aldehyde können zwei Konstitutionsformeln zukommen:



Verfasser hat beobachtet, daß aus wasserfreien ätherischen Lösungen des Aldehyds, des Methyläthylketons oder ähnlicher aliphatischer Verbindungen, welche bei — 20° mit Phenylhydrazin gemischt werden, plötzlich ein kristallinischer Niederschlag erscheint, der beim Lösen oder längerem Stehen in das Hydrazon übergeht. Solche Niederschläge sind zweifellos *Hydrazonhydrate*, die nach Ansicht des Verfassers stets als erstes Reaktionsprodukt bei der Einwirkung des Phenylhydrazins auf Ketone oder Aldehyde auftreten und aus denen durch Abspaltung von Wasser die Hydrazone hervorgehen. Ein solcher Verlauf der Reaktion

[1]) Ber. 18, 3172; JB. f. 1885, S. 1091. — [2]) Amer. Chem. J. 21, 14—64.

würde gut übereinstimmen mit dem Verhalten der beiden Körperklassen gegen andere Reagenzien, wie Ammoniak oder Blausäure, nur daß hier die Hydrate beständiger sind. Je nach der Abspaltung des Wassers treten dann Verbindungen der Formel I oder II auf. Unter Annahme dieser Konstitution der Phenylhydrazone erklären sich verschiedene Erscheinungen, so werden z. B. die Verbindungen der einen Klasse, wie die Derivate des Acetons, des Methyläthylketons, sowie andere aliphatische Ketone und Acetophenon an der Luft leicht oxydiert zu nicht kristallisierbaren, teerartigen Verbindungen, während die der anderen Klasse, wie Brenztraubensäure- und Acetessigesterphenylhydrazon, sehr beständig sind oder Produkte geben, die nicht durch Oxydation entstanden sind. In einer früheren Arbeit[1]) hat Verfasser bereits auf dieses Verhalten hingewiesen und die Möglichkeit angedeutet, daß das verschiedene Verhalten auf einen Unterschied in der Konstitution zurückzuführen sei. Eine nähere Untersuchung der Oxydationsprodukte mußte indessen wegen deren Unbeständigkeit unterbleiben. Hydrazokörper werden leicht zu Azokörpern oxydiert und letztere wieder zu ersteren reduziert. Verfasser hat konstatiert, daß Aceton-p-bromphenylhydrazon bei sorgfältiger Oxydation an der Luft quantitativ in einen roten, explosiven Azokörper übergeht, der mittels Natriumamalgam sich wieder in das Hydrazon zurückverwandeln läßt. Analog verhält sich Acetophenon-p-bromphenylhydrazon und Acetophenonphenylhydrazon. Alle diese Azoverbindungen bilden charakteristische, kristallinische Perbromide. Ein weiterer Unterschied der beiden Körperklassen scheint noch in dem Verhalten gegen Benzoylchlorid zu bestehen, womit die oxydierbaren Phenylhydrazone bei gewöhnlicher Temperatur Dibenzoylhydrazin liefern, während die anderen nicht oxydierbaren, wahren Hydrazone selbst bei 140° noch nicht mit Benzoylchlorid reagieren und erst bei 165 bis 180° ein Gemisch von Mono- und Dibenzoylphenylhydrazin geben. Ähnlich ist das Verhalten gegen Acetylchlorid. Weiterhin werden eine Reihe von Beobachtungen anderer Autoren vom Standpunkte des Verfassers aus einer kurzen Besprechung unterzogen. — *Experimenteller Teil.* — *Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Acetonphenylhydrazon.* Zur Lösung des Acetonphenylhydrazons in wasserfreiem Äther wurde kohlensaurer Kalk sowie die berechnete Menge Benzoylchlorid gegeben und das Gemisch eine Woche in Winterkälte sich selbst überlassen. Der in der Flüssigkeit vor-

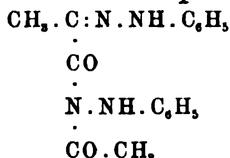
[1]) Ann. Chem. 283, 391; JB. f. 1894, S. 1072.

handene feste Körper enthielt neben unverändertem Kalk nur *Dibenzoylphenylhydrazin* vom Schmelzp. 178°, während die ätherische Lösung nach dem Verdampfen im Vakuum ein dunkles Öl hinterließ, aus dem noch eine kleine Menge Dibenzoylphenylhydrazin, aber sonst kein anderer Körper isoliert werden konnte. Der Versuch wurde wiederholt in einer Lösung von Toluol unter Weglassung von Kalk. Nach 12 Stunden hatte sich die Lösung in zwei Schichten geteilt, von denen die obere, rot gefärbte Schicht aus Toluol und die untere aus einem dicken Sirup bestand. Das Ganze war durchsetzt mit weißen Kristallen. a) Der feste Körper kristallisierte aus Aceton in weißen Blättchen mit Perlmutterglanz und war *Acetonphenylhydrazonhydrochlorid!* b) Die Toluollösung enthielt nur unverändertes Material und Spuren von Aceton. c) Der Sirup konnte nicht zum Kristallisieren gebracht werden und war zweifellos die *Dibenzoylverbindung des Acetonphenylhydrazons*, da sie beim Destillieren mit Alkohol und Salzsäure Aceton und Dibenzoylphenylhydrazin lieferte. — *Acetophenonphenylhydrazon* verhält sich gegen Benzoylchlorid ganz analog. Benzoësäureanhydrid wirkt wie Benzoylchlorid unter Bildung von Dibenzoylphenylhydrazin, Acetophenon und Benzoësäure. — Mit Benzaldehyd in alkoholischer Lösung oder mit Phtalsäureanhydrid beim direkten Erhitzen reagiert Acetonphenylhydrazon unter Bildung von Benzalphenylhydrazon bezw. Phtalylphenylhydrazon. Die beiden Reaktionen zeigen, wie leicht die Spaltung des Acetonphenylhydrazons in seine Komponenten erfolgt, was nur von einem Hydrazokörper erwartet werden kann. Für den Vorgang selbst nimmt Verfasser zunächst eine Addition unter Bildung des Hydrates an, das dann unter Abspaltung von Aceton in Phtalyl- bezw. Benzalphenylhydrazon übergegangen ist. — Wenn Brom tropfenweise zu einer gut gekühlten Lösung des Acetonphenylhydrazons in Äther unter Abschluß von Luft mittels Kohlensäure zugesetzt wird, scheidet sich das *Hydrobromid* des *Aceton-p-bromphenylhydrazons* in weißen Kristallen ab, aus dem mittels verdünnter Kalilauge die freie Base erhalten wird, die nach dem Umkristallisieren aus Ligroin bei 98 bis 99° schmilzt. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht daraus p-Bromphenylhydrazin vom Schmelzp. 105 bis 106°. In gleicher Weise entsteht *Acetophenon-p-bromphenylhydrazon*, das von 106 bis 113° schmilzt, sowie *Brenztraubensäure-p-bromphenylhydrazon*, das aus Eisessig in gelben Nadeln vom Schmelzp. 184° kristallisiert. Die Bromierung des Äthylidenphenylhydrazons in ätherischer Lösung führt zum *Äthyliden-p-bromphenylhydrazon*, das aus Ligroin in großen Tafeln kristalli-

siert. Schmelzp. 87°. Durch schwaches Erhitzen an der Luft explodiert es heftig. Das Methyläthylketonphenylhydrazon wird ebenfalls von Brom angegriffen unter Bildung des p-bromierten Hydrazons, das sich aus ätherischer Lösung in Kristallen abscheidet, aber schon bei Zimmertemperatur schmilzt, sich an der Luft sehr rasch oxydiert und sehr leicht in seine Komponenten gespalten wird. — Durch Oxydation des Aceton-p-bromphenylhydrazons, indem man es mit Ligroin mischt und die Flüssigkeit öfters mit Luft schüttelt, bildet sich *p-Brombenzolazoisopropylen*, das aus Ligroin in großen, orangefarbenen Prismen kristallisiert, die bei 33° schmelzen und oberhalb dieser Temperatur heftig explodieren. An der Luft zersetzt sich der Körper nach kurzer Zeit. Durch Reduktion mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung wird Aceton-p-bromphenylhydrazon zurückgebildet. Das p-Brombenzolazoisopropylen addiert in Chloroform- oder Ligroinlösung noch Brom unter Bildung eines *Perbromids*, das bei 95° unter Zersetzung schmilzt und bei der Reduktion mit Natriumamalgam wieder in Aceton-p-bromphenylhydrazon übergeht. — Durch Oxydation des Acetophenonphenylhydrazons, indem man dasselbe in ätherischer Lösung einige Tage unter öfterem Umschütteln mit gelbem Quecksilberoxyd zusammenstellt, wird ein Körper erhalten, der nach dem Verdampfen des Äthers im Kohlensäurestrom als halbfeste Masse zurückbleibt, sich rasch an der Luft oxydiert, beim Erhitzen unter schwacher Explosion sich zersetzt, beim Erwärmen mit Wasser oder Schwefelsäure Stickstoff entwickelt und mit Natriumamalgam wieder zum Hydrazon reduziert wird. Hiernach scheint der Körper das *Benzolazoisostyrol* zu sein. Bessere Resultate werden mit dem Acetophenon-p-bromphenylhydrazon erzielt, das, in Petroläther suspendiert, beim Schütteln mit Luft in *p-Brombenzolazoisostyrol* übergeht. Zur Abscheidung des Azokörpers wird die inzwischen tiefrot gewordene Flüssigkeit auf —20° abgekühlt, wobei kanariengelbe Prismen auskristallisieren. Dieselben schmelzen bei 48° und zersetzen sich heftig oberhalb dieser Temperatur. Ebenso wie das Benzolazopropylen explodieren die Kristalle schon nach einiger Zeit, wenn sie an der Luft liegen. In Chloroformlösung nimmt die Azoverbindung Brom auf unter Bildung eines *Perbromids*, das aus Alkohol auf Zusatz von Äther in langen Prismen vom Schmelzp. 108° auskristallisiert. Um jeglichen Zweifel an der Natur der untersuchten Substanzen auszuschließen, hat Verfasser auch das Verhalten des Benzoyl- und Acetylphenylhydrazins studiert. Wird *Benzoylphenylhydrazin* in Äther suspendiert und mit Brom bei

einer Temperatur von etwa —20° versetzt, so scheidet sich das Hydrobromid des *Benzoyl-p-bromphenylhydrazins* aus. Mit verdünnter Kalilauge ist daraus die freie Base erhältlich. Letztere kristallisiert aus Alkohol in weißen Blättchen, die bei 156° schmelzen unter Zersetzung. Beim Kochen mit Salzsäure tritt Spaltung in Benzoësäure und p-Bromphenylhydrazin ein. Neben der p-Verbindung entstand beim Bromieren noch ein bei 125° schmelzender Körper, der wahrscheinlich das m-Bromderivat war, aber nicht näher untersucht wurde. Durch Oxydation des in Äther suspendierten Benzoyl-p-bromphenylhydrazins mit gelbem Quecksilberoxyd bildete sich *p-Brombenzolazobenzoyl*, das aus dem Filtrate nach Verdampfung des Äthers im Vakuum als rote, kristallinische Masse zurückblieb. Der Rückstand wurde mit kaltem Ligroin extrahiert, welches nur den Azokörper löste, der nach dem Verdampfen des Lösungsmittels in der Kälte in Form roter Blättchen ausfiel. Schließlich wurde aus verdünntem Alkohol kristallisiert. Schmelzp. 69°. Bei der Bromierung des Azokörpers in Chloroformlösung scheidet sich das *Perbromid* zunächst als ein rotes Öl ab, das bei niederer Temperatur erstarrt zu einem Gemisch von roten und gelben Kristallen, welche mechanisch ausgelesen werden können. Die roten Prismen schmolzen bei 123° unter Zersetzung, enthielten 5 At. Brom, von denen beim Liegen an der Luft ein Teil verloren geht. Die gelben Nadeln schmelzen bei 106° und enthalten nur 4 At. Brom. Die rote Verbindung geht beim Bedecken mit Alkohol in die gelbe über. Beim Bromieren in Eisessiglösung entsteht nur die gelbe Verbindung. Beide Perbromide geben beim Kochen mit Alkohol Aldehyde und Stickstoff. Aus der abgekühlten Lösung scheidet sich ein Körper in langen Nadeln vom Schmelzp. 119 bis 120°, sowie ein anderer in Prismen vom Schmelzp. 87° ab, die beide als Bromderivate des Phenols zu betrachten sind. — Wird Monoacetylphenylhydrazin in gleicher Weise wie die Benzoylverbindung bromiert, so entsteht *Acetylbromphenylhydrazin*, Schmelzp. 161°, das bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd ein rotes Öl liefert, das seinerseits bei der Behandlung mit Brom ein gelbes Perbromid gibt. — Das so leicht oxydierbare Aceton-p-bromphenylhydrazon nimmt auch Blausäure auf, wenn es mit reiner Cyanwasserstoffsäure einige Zeit in einem Gefäß eingeschlossen wird. Die Verbindung bildet harte Prismen, die an der Luft sehr beständig sind und bei 95 bis 96° schmelzen. Diese Fähigkeit kann indessen nicht als sicherer Beweis für die Hydrazostruktur der leicht oxydierbaren Hydrazone angesehen werden, da diese Eigenschaft einerseits nicht allen oxydierbaren

Hydrazonen, wie z. B. Acetophenonphenylhydrazon, zukommt und andererseits Blausäure sich auch an die ungesättigte Bindung zweier Kohlenstoffatome anlagern kann. — *Reaktionen mit dem Hydrazon der Brenztraubensäure.* Dieses Hydrazon zeigt ein wesentlich anderes Verhalten als die seither erwähnten Hydrazone. Kocht man es mit gelbem Mercurioxyd in alkoholischer Lösung, so tritt eine Reaktion im Sinne folgender Gleichung ein: $2C_9H_{10}N_2O_2 + HgO = C_{17}H_{18}N_4O_3 + CO_2 + Hg + H_2O$. Das Oxydationsprodukt kristallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 186,5° und wird beim Kochen mit alkoholischem Kali in Acetylphenylhydrazin und Brenztraubensäurephenylhydrazon gespalten. Demgemäß ist das Oxydationsprodukt als das *Acetylphenylhydrazid* des *Brenztraubensäurephenylhydrazons*,



zu betrachten. Das Hydrazon der Brenztraubensäure ist nach seinem Verhalten gegen Mercurioxyd ein wahres Hydrazon im Gegensatz zu den seither erwähnten Hydrazoverbindungen. — Benzoin scheint zu denjenigen Körpern zu gehören, welche beide Arten von Hydrazonen geben; denn Smith und Ransom[1]) haben bereits ein Isomeres des gewöhnlichen Benzoinphenylhydrazons dargestellt und dasselbe als Stereoisomeres angesehen. Verfasser führt indessen die Verschiedenheit auf Strukturisomerie zurück. Wird das bei 106° schmelzende *β-Benzoinphenylhydrazon* (5,0) in ätherischer Lösung mit ebensoviel Benzoylchlorid gemischt, so bildet sich neben Benzil noch ein drittes Isomeres, das *γ-Benzoinphenylhydrazon*, das aus Alkohol in perlmutterglänzenden Tafeln kristallisiert und bei 162° schmilzt. Es unterscheidet sich von den beiden anderen Isomeren durch seine Kristallform und seine Schwerlöslichkeit in Äther. α- und γ-Benzoinphenylhydrazon reagieren dagegen nicht mit Benzoylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur. Die von Smith u. Ransom beobachtete Umwandlung der β-Modifikation in die α-Modifikation durch Kochen der alkoholischen Lösung kann Verfasser nicht bestätigen. Die Oxydation des β-Benzoinphenylhydrazons mit Mercurioxyd geht in der Kälte sehr langsam vor sich. Bessere Resultate werden erhalten, wenn in die ätherische Lösung Stickstofftrioxyd eingeleitet

[1]) Amer. Chem. J. 16, 108; JB. f. 1894, S. 1651.

wird. Hierbei entsteht nun neben etwas Benzaldehyd eine neue Substanz, welche aus Alkohol in großen, roten Nadeln kristallisiert, bei 137° unter Zersetzung schmilzt und in Chloroformlösung Brom aufnimmt unter Bildung eines *Perbromids*, das sich aus Essigester in gelben Kristallen ausscheidet und bei 161 bis 162° schmilzt. Die Struktur des β-Benzoinphenylhydrazons wird durch die Formel:



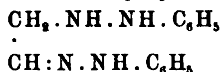


ausgedrückt. *α-Benzoinphenylhydrazon* gibt mit Stickstofftrioxyd einen weißen, kristallinischen Niederschlag, der sich sehr leicht an der Luft zersetzt. Durch Behandlung mit Soda entsteht daraus ein aus Alkohol in weißen Nadeln kristallisierender Körper vom Schmelzp. 212 bis 213°. Wegen Mangel an Material mußte die nähere Untersuchung unterbleiben. Verfasser vermutet darin das Tetrazon bezw. das Nitrit desselben. γ-Benzoinphenylhydrazon reagiert anscheinend nicht mit Stickstofftrioxyd. Das β-Äthylidenphenylhydrazon von Fischer[1]) verhält sich ähnlich, denn es gibt in ätherischer Lösung bei niederer Temperatur mit Stickstofftrioxyd einen weißen Niederschlag, der beim Erhitzen mit großer Heftigkeit explodiert, aber diese Eigenschaft nach längerem Liegen im Exsiccator verliert und wahrscheinlich das Nitrosophenylhydrazon ist. Das Filtrat von dem weißen Niederschlage hinterließ nach dem Ausschütteln mit verdünnter Kalilauge und Verdampfen einen gelben kristallinischen Körper vom Schmelzp. 83°, der mit Brom ein Perbromid lieferte und dem roten Körper aus β-Benzoinphenylhydrazon sehr ähnlich war. Bei der Oxydation des β-Äthylidenphenylhydrazons in ätherischer Lösung mit Mercurioxyd wird ein rotes Öl erhalten, das sich beim Erhitzen heftig zersetzt und mit Brom ein gelbes, kristallinisches Perbromid bildet. Demgemäß kommt dem β-Hydrazon die Struktur eines Hydrazokörpers zu. α-Äthylidenphenylhydrazon vom Schmelzp. 100° wird vom Mercurioxyd nicht verändert, dagegen gibt es mit Stickstofftrioxyd denselben weißen Körper wie das β-Isomere. Das Äthylidenphenylhydrazon existiert wahrscheinlich auch in drei Modifikationen, die sehr leicht ineinander umgewandelt werden können. — *Einwirkung von Phenylhydrazin auf α-Halogensubstitutionsprodukte der Ketone.* Das von Heß[2]) aus Phenylhydrazin und Bromacetophenon erhaltene Produkt vom Schmelzp.

---

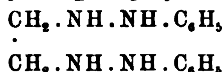
[1]) Ber. 29, 793; JB. f. 1896, S. 1948. — [2]) Ann. Chem. 232, 234; JB. f. 1886, S. 1079.

137° ist nach seinen Eigenschaften keine Azoverbindung. Es zeigt gegen verdünnte Säuren ein merkwürdiges Verhalten. Wird der Körper in warmem Eisessig gelöst und mit Wasser rasch gefällt, so erhält man weiße Nadeln vom Schmelzp. 114 bis 115°. Dieselbe Umwandlung erleidet das Produkt, wenn die alkoholische Lösung desselben längere Zeit mit oder ohne Salzsäure gekocht wird. Es scheidet sich hierbei zwar stets ein brauner, amorpher Körper aus, aber aus dem Filtrat kristallisieren alsdann nach dem Eindampfen im Vakuum die langen seidenartigen Nadeln aus. Die Zusammensetzung dieses Körpers ist $C_{20}H_{18}N_2$. Verfasser läßt es unentschieden, ob dieser Körper mit Desoxybenzoinphenylhydrazon identisch sei. — Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chloraldehydhydrat ist, wenn beide unverdünnt, sehr heftig. Bessere Resultate werden erhalten, wenn Chloraldehydhydrat in Alkohol gelöst, gut gekühlt und dann mit Phenylhydrazin versetzt wird. Die Mischung erstarrt allmählich zu einem dicken Brei. Das Produkt kristallisiert nach dem Waschen mit Methylalkohol aus Alkohol in gelben Nadeln, aus Äther dagegen in farblosen Prismen vom Schmelzp. 94 bis 95°. Nach der Analyse ist es das *Phenylhydrazid* des *Phenylhydrazons* des *Glycolaldehyds*,



$CH_2.NH.NH.C_6H_5$
$CH:N.NH.C_6H_5$

Durch Erhitzen dieser Verbindung mit Alkohol oder Benzol tritt allmählich eine Veränderung derselben ein unter Bildung eines bei 95 bis 110° schmelzenden und eines bei 160 bis 161° schmelzenden Körpers. Letzterer ist wahrscheinlich ein Polymeres. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung entsteht *symmetrisches Äthylendiphenylhydrazid*,



$CH_2.NH.NH.C_6H_5$
$CH_2.NH.NH.C_6H_5$

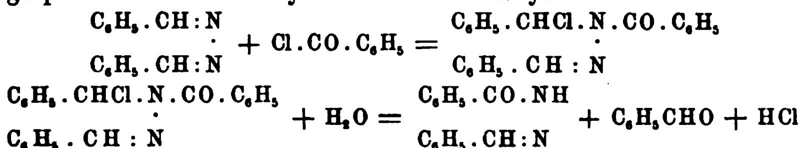
in Form weißer Nadeln vom Schmelzp. 100°. Zum Schluß unterzieht Verfasser die für den Benzolazo-β-oxycrotonsäureester angenommene Azostruktur einer Besprechung und ist der Ansicht, daß diese Konstitution noch keineswegs als sicher angesehen werden kann. *Kb.*

G. Minunni und C. Carta-Satta. Über die Substitution der Aldehydgruppe R–CH= durch das Benzoylradikal in Hydrazinderivaten [1]). — In einer früheren Arbeit [2]) über das Verhalten der

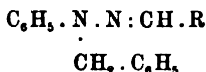
[1]) Gazz. chim. ital. 29, II, 377—386. — [2]) Daselbst 26, I, 451; JB. f. 1896, S. 1949; Gazz. chim. ital. 27, II, 277; JB. f. 1897, S. 1453.

Oxydationsprodukte der Aldehydhydrazone gegen Benzoylchlorid ist gezeigt worden, daß letzteres mit stickstoffhaltigen organischen Substanzen, die weder Imid-, noch Amid-, noch Hydroxylwasserstoff enthalten, zu reagieren vermag, so z. B. mit Dibenzaldiphenylhydrotetrazon. Die Natur der entstehenden Produkte ist abhängig von der bei der Reaktion eingehaltenen Temperatur. Diese Einwirkung des Benzoylchlorids ist inzwischen an anderen Hydrotetrazonen und anderen stickstoffhaltigen Körpern, die weder Imid-, noch Hydroxylwasserstoff enthielten, studiert worden, und zwar zunächst an einigen Aldazinen, R.CH:N.N:CH.R, die leicht aus Hydrazinsulfat und Aldehyden erhältlich sind. *Furfuralazin* löst sich sehr leicht bei Wasserbadtemperatur in Benzoylchlorid, wobei eine tief grünbraun gefärbte Masse entsteht, ohne daß Salzsäure entwickelt wird. Beim Eingießen in Wasser fällt ein schweres, schwarzes Öl aus, daß sich nach Zusatz von Soda in eine kohlige Masse verwandelt, aus der mit Alkohol eine in schönen, weißen Nadeln kristallisierende Substanz extrahiert werden konnte, die bei 231 bis 232° schmolz. Zusammensetzung: $C_{14}H_{12}.N_2.O_2$. Im Filtrate des Rohproduktes ist Furfuraldehyd enthalten. Bei 75° bilden Benzoylchlorid und Azin ebenfalls eine ölige, braungrüne Masse, aus der beim Abkühlen unverändertes Azin auskristallisiert. Wird indessen die Masse mit Wasser geschüttelt, so tritt alsbald der Geruch nach Aldehyd auf und das dicke, braune Öl erstarrt zu einer kristallinischen Masse, die aus Alkohol in gelblichen, flachen Nadeln kristallisiert und bei 178 bis 179° schmilzt. Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}N_2O_2$. Die beste Ausbeute ist bei gewöhnlicher Temperatur zu erreichen, wenn die Mischung aus gleichen Teilen Benzoylchlorid und Azin mit Wasser geschüttelt wird. Anfangs bildet sich eine halbfeste, homogene Substanz, die allmählich fest wird. Innerhalb einer halben Stunde ist der Geruch nach dem Chlorid verschwunden und der nach Aldehyd entstanden. Die Einzelheiten der Versuche, die analytischen Belege, sowie die Eigenschaften einiger neuer aromatischer Aldazine und deren Verhalten gegen Benzoylchlorid sollen später im Zusammenhang mitgeteilt werden. *Benzalazin* verhält sich gegen Benzoylchlorid analog. Bei gewöhnlicher Temperatur wurde eine aus Alkohol in weißen Nadeln kristallisierende Substanz erhalten, die sich leicht in Chloroform löst und bei 202,5 bis 203,5° schmilzt. Zusammensetzung: $C_{14}H_{12}N_2O$. Bei 70° wurde eine gelbliche Flüssigkeit erhalten, die beim Eingießen in Wasser Benzaldehyd und die bei 202,5 bis 203,5° schmelzende Verbindung neben etwas Benzoësäure gab. Das gleiche Resultat hatte der Versuch bei

Wasserbadtemperatur, nur daß mehr Harz entstand. Im Gegensatz zum Furfuralazin liefert Benzalazin also nur eine einzige Verbindung bei der fraglichen Reaktion. Von den verschiedenen so erhaltenen Verbindungen ist nur die bei 178 bis 179° schmelzende Verbindung neu, während die bei 233° schmelzende Verbindung das symmetrische Dibenzoylhydrazin [1]) und die bei 202,5° schmelzende das Benzalbenzoylhydrazin [1]) ist. Die bei 178 bis 179° schmelzende Verbindung ist *Furfuralbenzoylhydrazin*, $C_4H_3O.CH:N.NH.COC_6H_5$. Den Verlauf der Reaktion erklären die Verfasser in folgender Weise: Zunächst findet eine Anlagerung des Aldazins an das Benzoylchlorid statt und hierauf wird durch Wasser dieses Produkt gespalten in das Benzoylderivat und Aldehyd:



Analog ist der Verlauf der Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur und bei dem Furfuralazin. Letzteres liefert dabei Furfuralbenzoylhydrazin, Furfurol und Salzsäure. Bei 100° bindet Furfuralazin 2 Mol. Benzoylchlorid und das Additionsprodukt wird dann durch Wasser in Dibenzoylhydrazin, 2 Mol. Furfurol und Salzsäure gespalten. Bei der Wirkung des Benzoylchlorids auf Aldazine in Gegenwart von Wasser findet also eine Substitution der Aldehydgruppe R.CH: durch ebenso viele Benzoylradikale statt. Diese Substitution kann in den Fällen benutzt werden, in denen es sich um die Darstellung der Hydrazinderivate: $R.CH:N.NH.CO.C_6H_5$ handelt. Nach den bisherigen Erfahrungen scheinen von den Hydrazinderivaten der Aldehyde nur die Aldazine eine Umbildung in Benzoylderivate zu erleiden, da die Phenylhydrotetrazone, Dehydrophenylhydrazone und die Aldehydderivate des α-Benzylphenylhydrazins der Formel:



mit Benzoylchlorid in anderer Weise reagieren. In einem Nachtrage weisen die Verfasser noch auf eine Arbeit von Garzarolli-Thurnlackh [2]) hin. *Kb.*

G. Minunni und C. Carta-Satta. Über einige neue Aldazine und ihr Verhalten gegen Benzoylchlorid [3]). — Die Verfasser

[1]) J. pr. Chem. [2] 50, 299; JB. f. 1894, S. 1467. — [2]) Ber. 32, 2277; dieser JB., S. 1554. — [3]) Gazz. chim. ital. 29, II, 467—477.

berichten über das Verhalten von Furfuralazin, o-Oxybenzalazin, m-Nitro- und p-Nitrobenzalazin gegen Benzoylchlorid. Im I. Teile werden die Versuche mit Furfuralazin eingehend behandelt, über die bereits nach einer früheren Mitteilung[1]) referiert wurde. Im II. Teile sind die Versuche mit o-Oxybenzalazin und den beiden Nitrobenzalazinen erwähnt. Im Gegensatz zum Benzalazin und Furfuralazin wandeln sich die drei genannten Aldazine bei der Einwirkung von Benzoylchlorid nicht in Benzoylderivate des Hydrazins um. Bei gewöhnlicher Temperatur reagieren sie überhaupt nicht. Bei Wasserbadtemperatur bildet o-Oxybenzalazin sein Dibenzoylderivat. Die beiden Nitrobenzalazine dagegen bleiben selbst beim Erhitzen mit Benzoylchlorid über 100° noch unverändert. *Dibenzoyl-o-oxybenzalazin*, $C_6H_5CO.O.C_6H_4.CH:N.N:CH.C_6H_4.O.CO.C_6H_5$, kristallisiert aus Benzol in glänzenden, gelben Nadeln vom Schmelzp. 188 bis 189°. *m-* und *p-Nitrobenzalazine*, die auf gewöhnlichem Wege aus m- bezw. p-Nitrobenzaldehyd und Hydrazinsulfat hergestellt wurden, schieden sich aus wässeriger Flüssigkeit in Form gelber, kristallinischer Flocken ab, die sich in Alkohol, Benzol, Aceton oder Eisessig schwer lösten. Mit Benzoylchlorid, in dem sie sich lösen, reagieren beide nicht, selbst nicht bei einer Temperatur von 120 bis 150°. Aus Benzol kristallisieren beide in glänzenden Blättchen. Schmelzpunkt des m-Nitrobenzalazins 194 bis 195,5°; Schmelzpunkt des p-Nitrobenzalazins über 260°. *Kb.*

H. Labhardt und K. von Zembrzuski. Über unsymmetrische disubstituierte Hydrazine[2]). — Die Verfasser haben eine größere Anzahl von Verbindungen der unsymmetrischen Hydrazine mit den Nitrobenzaldehyden dargestellt, um dieselben mit den Nitroderivaten der einfachen Aldehydhydrazone auf ihren Farbstoffcharakter zu vergleichen, wobei sich eine völlige Ähnlichkeit beider Derivate ergeben hat. *p-Nitrobenzylidenmethylphenylhydrazon*, $C_6H_5(CH_3).N.N:CH.C_6H_4.NO_2$, bildet kleine, rote Kristalle, die sich in organischen Solvenzien leicht lösen. Schmelzp. 132°. Dieselbe Verbindung entsteht auch durch Methylieren des p-Nitrobenzylidenphenylhydrazons mit Jodmethyl in Gegenwart von Natriummethylat und Methylalkohol. *m-Nitrobenzylidenmethylphenylhydrazon*, rote Kristalle vom Schmelzp. 112°. *o-Nitrobenzylidenmethylphenylhydrazon*, intensiv rote Kristalle vom Schmelzp. 77°. *o-Oxybenzylidenmethylphenylhydrazon*, weiße Nadeln vom

---

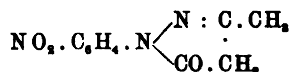
[1]) Gazz. chim. ital. 29, II, 377—386; vergl. das vorangehende Referat. — [2]) Ber. 32, 3060—3063.

Schmelzp. 71°, die sich in alkoholischer Lauge mit gelber Farbe lösen. *p-Nitrobenzylidenäthylphenylhydrazon*, rote Kristalle vom Schmelzp. 131°. *m-Nitrobenzylidenäthylphenylhydrazon*, rote Kristalle vom Schmelzp. 114°, die in organischen Lösungsmitteln leichter löslich sind, als das Methylderivat. *o-Nitrobenzylidenäthylphenylhydrazon*, gelbbraune Nadeln vom Schmelzp. 44°. *p-Nitrobenzylidendiphenylhydrazon*, gelbbraune Kristalle vom Schmelzp. 131°. *m-Nitrobenzylidendiphenylhydrazon*, gelbbraune Nadeln vom Schmelzp. 119 bis 120°. *o-Nitrobenzylidendiphenylhydrazon*, gelbrote Kristalle vom Schmelzp. 146°. *o-Oxybenzylidendiphenylhydrazon*, weiße Nadeln vom Schmelzp. 139°. *α-p-Tolylmethylhydrazin*, $\underset{1.}{CH_3} . C_6H_4 . \underset{4.}{N}(CH_3) . NH_2$, wurde durch Reduktion von Monomethylnitroso-p-toluidin [1]) mit Zinkstaub und Eisessig dargestellt. Das Hydrazin, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, wird von den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen, ist dagegen in Wasser sehr schwer löslich. Fehlingsche Lösung wird selbst in der Hitze kaum reduziert. An der Luft färbt es sich dunkel und wird durch konzentrierte Mineralsäuren zersetzt. Mit diesem Hydrazin wurden die nachstehenden Kondensationsprodukte dargestellt: *p-Nitrobenzyliden-p-tolylmethylhydrazon*, rote Kristalle vom Schmelzp. 143°. *m-Nitrobenzyliden-p-tolylmethylhydrazon*, ziegelrote Kristalle vom Schmelzp. 150,5°. *o-Nitrobenzyliden-p-tolylmethylhydrazon*, rote Kristalle vom Schmelzp. 90,5°. *o-Oxybenzyliden-p-tolylmethylhydrazon*, schwach gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 85 bis 86°. *Kb.*

Marius Rougy. Über einige neue gefärbte Hydrazone [2]). — Die Hydrazone des Benzaldehyds und ähnlicher Aldehyde sind ebenso wie deren Sulfoderivate farblos oder schwach gelb gefärbt. Die Nitroderivate dieser Hydrazone sind zwar genügend stark gefärbt, aber infolge ihrer Unlöslichkeit in Wasser vermögen sie die Faser nicht zu färben. Durch Sulfurieren erlangen sie indessen ein wenn auch schwaches Färbevermögen. Um die Reihe der bekannten nitrierten Hydrazone zu vervollständigen, hat Verfasser eine weitere Anzahl derselben dargestellt. So wurden durch Kombination von 1 Mol. m-Nitrophenylhydrazin mit je 1 Mol. der drei Nitrobenzaldehyde beim kurzen Erwärmen in alkoholischer Lösung bis zur Siedetemperatur die entsprechenden Hydrazone erhalten, welche sich beim Abkühlen der Flüssigkeit kristallinisch abschieden: *m-Nitrophenylhydrazon des o-Nitrobenzaldehyds*,

[1]) Ber. 10, 1584; JB. f. 1877, S. 475; Ber. 24, 2081; JB. f. 1891, S. 945. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 21, 593—597.

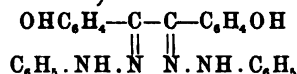
$NO_2.C_6H_4.CH:N.NH.C_6H_4.NO_2$, kristallisiert aus Alkohol in kleinen, roten Kristallen, wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Benzol und Äther, unlöslich in Ligroin, Schmelzp. 203°; *m-Nitrophenylhydrazon des m-Nitrobenzaldehyds* scheidet sich aus Alkohol in kleinen, kastanienbraunen Kristallen aus, löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin, Schmelzp. 209°; *m-Nitrophenylhydrazon des p-Nitrobenzaldehyds*, bildet kleine, rote Kristalle, wenig löslich in kaltem Alkohol, löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin, Schmelzp. 216°. *m-Nitrophenylhydrazon des o-Sulfobenzaldehyds*, $SO_3H.C_6H_4.CH:N.NH.C_6H_4.NO_2$, entsteht bei der Einwirkung von benzaldehyd-o-sulfosaurem Natrium in 8proz., schwach essigsaurer Lösung auf m-Nitrobenzaldehyd und fällt als schwerer Niederschlag aus. Die Reaktion vollzieht sich schon in der Kälte. Der Körper kristallisiert aus Alkohol, in dem er sehr löslich ist, in orangegelben Kristallen und vermag Wolle orangegelb zu färben. *m-Nitrophenylhydrazon des Salicylaldehyds*, $HO.C_6H_4.CH:N.NH.C_6H_4.NO_2$, wird erhalten beim Erwärmen von m-Nitrophenylhydrazin mit Salicylaldehyd in alkoholischer Lösung und bildet kleine, kastanienbraune Kristalle, die in Alkohol, Äther und Benzol löslich, in Ligroin unlöslich sind. Schmelzp. 76°. *Phenylhydrazon des m-Nitroacetophenons*, $NO_2.C_6H_4.C(CH_3):N.NH.C_6H_5$, läßt sich analog dem vorhergehenden Hydrazon darstellen und kristalsiert aus Alkohol in kleinen, orangefarbenen Kristallen. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin. Schmelzp. 126°. *o-Sulfophenylhydrazon des m-Nitroacetophenons*, $NO_2.C_6H_4.C(CH_3):N.NH.C_6H_4.SO_3H$, bildet sich beim Eingießen einer alkoholischen Lösung von Nitroacetophenon in eine wässerige Lösung von phenylhydrazinsulfosaurem Natrium und scheidet sich beim Konzentrieren der braunen Flüssigkeit in kleinen, gelben Kristallen ab. Wolle wird in saurem Bade gelb gefärbt. Einen ähnlichen Einfluß wie bei den Hydrazonen übt die Nitrogruppe auch auf die Nuance der Pyrazolone aus, denn das durch Kondensation von Acetessigester mit Phenylhydrazin erhältliche Pyrazolon ist farblos, während das *m-Nitrophenylpyrazolon:*



kastanienbraun ist. Zur Darstellung des letzteren wurde 1 Mol. m-Nitrophenylhydrazin mit 1 Mol. Acetessigester in der Kälte gemischt. Die Reaktion geht alsbald unter starker Wärmeentwickelung vor sich. Der entstandene Kristallbrei wurde dann

in absolutem Alkohol gelöst und eine Stunde auf Siedetemperatur erhitzt. Nach dem Erkalten schieden sich die kastanienbraunen Kristalle ab. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin. Schmelzp. 119°. *Kb.*

Heinrich Biltz. Über die Oxydation des Benzaldehydphenylhydrazons mit atmosphärischer Luft [1]). — Gelegentlich einer früheren Arbeit [2]) hat Verfasser die Beobachtung gemacht, daß aus dem Phenylhydrazon des Salicylaldehyds bei längerem Kochen mit Natronlauge und verdünntem Alkohol neben dem sterisch isomeren Hydrazon noch ein bei 265° schmelzender Körper entsteht, der etwa dieselbe Zusammensetzung, aber das doppelte Molekulargewicht hat. Es wurde festgestellt, daß dieser Körper durch Oxydation entsteht, und zwar weniger gut mit Oxydationsmitteln wie Permanganat, Quecksilberoxyd, Wasserstoffsuperoxyd oder dem elektrischen Strom, als durch den Sauerstoff der Luft. Es wird zuerst nun durch analoge Versuche mit Benzaldehydphenylhydrazon die Formel [3]):

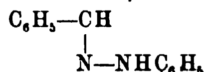


$$\begin{array}{c} OHC_6H_4-C-C-C_6H_4OH \\ \| \quad \| \\ C_6H_5.NH.N \quad N.NH.C_6H_5 \end{array}$$

wahrscheinlich gemacht. Dann beweist der Verfasser durch nähere Untersuchung des rein dargestellten *Salicylaldehydkörpers*, daß aus dem Salicylaldehydphenylhydrazon zunächst ebenso wie beim Benzaldehydphenylhydrazon eine *α-Modifikation* entsteht, die sich in eine *β-Modifikation* umlagern kann. Es gelang, diese Oxydation mit zahlreichen Aldehydhydrazonen durchzuführen und die erhaltenen Produkte mit den aus Phenylhydrazin und Diketonen erhaltenen *Osazonen* zu identifizieren. *Benzaldehydphenylhydrazon* liefert beim Einleiten von Luft in seine erwärmte, alkalisch-wässerig-alkoholische Lösung das *Benzil-α-osazon*, gelbe, seideglänzende Nadeln. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt es mit purpurvioletter Farbe auf, die sich jedoch bald verändert. In Eisessig und Alkohol ist es schwer, in Benzol leicht löslich. Beim Erhitzen in indifferentem, hoch siedendem Lösungsmittel lagert es sich in *β-Osazon* um. Das *Benzil-β-osazon* hat dieselbe Kristallform wie *α-Osazon* und löst sich wie dieses in konzentrierter Schwefelsäure mit sich rasch verändernder purpurvioletter Farbe. Es wird zum Vergleich angegeben, daß das nach Bülows [4]) Vorschrift hergestellte *Benzilmonophenylhydrazon* in

[1]) Ann. Chem. 305, 165—186. — [2]) Ber. 27, 2288; JB. f. 1894, S. 1613. — [3]) Ber. 30, 2459; JB. f. 1897, S. 1385; Ber. 31, 2123; JB. f. 1898, S. 1303. — [4]) Ann. Chem. 236, 197; JB. f. 1886, S. 1080.

orangegelben, monoklinen Kristallen, die kristallographisch beschrieben sind, kristallisiert. Das *Dibenzaldiphenylhydrotetrazon* wurde nach v. Pechmanns Vorschrift[1]) in dünnen, spießigen, intensiv gelben, spröden Nadeln, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit prächtiger Preußischblaufarbe lösen, hergestellt. Aus der Mutterlauge setzte sich das *Dehydrobenzaldehydphenylhydrazon*[2]) ab, das sich in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe löste. Der genaue Vergleich mit diesen Produkten ergibt, daß das durch Luftoxydation entstandene Produkt *Benzil-α-osazon* ist. Das *Monoacetylbenzil-α-osazon* konnte aus *α-Osazon* und Essigsäureanhydrid nur in amorphen Krusten erhalten werden. Es löst sich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff u. a. Da der Körper nicht völlig rein, sondern nur frei von *β-Osazon* war, so gab die Acetylbestimmung[3]) nur ungefähr richtige Resultate. Das Acetyl ist offenbar an Stelle des Imidwasserstoffs einer Phenylhydrazingruppe getreten. Ein Diacetat wurde nicht erhalten. Die Acetylierung des *β-Osazons* ging schwerer vor sich. Die *Acetylverbindung* wurde mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in dünnen, spröden Blättchen erhalten. Bei der Spaltung zur Acetylbestimmung wurde das *β-Osazon* zurückgewonnen und aus der Mutterlauge kristallisierte *Triphenylosotriazol*[4]) aus. Das *Salicil-α-osazon* wurde wie das α-Benzilosazon als gelbliche oder hellbräunliche, amorphe Masse, die sich aus Nitrobenzol umkristallisieren ließ, gewonnen. Aus *Äthylacetat* kristallisiert es in mikroskopisch kleinen, zu Aggregaten vereinigten Täfelchen. Das *β-Osazon* ist am einfachsten durch Umlagerung beim Erhitzen kristallinisch zu erhalten. Die Kristallform wird genau beschrieben. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit bräunlicher, orangeroter Farbe. Beide sind wenig reaktionsfähig. Daraus, daß aus den Hydrazonen der Aldehyde durch Luftoxydation stets *α-Osazone*, aus den Diketonen aber stets *β-Osazone* entstehen, wird geschlossen, daß die Phenylhydrazone die *Antiform* besitzen[5]):



Wurde bei der Darstellung des *α-Osazons* höher als 70° erwärmt, so erhielt man als *Nebenprodukt* einen hochroten, in feinen, langen Nadeln kristallisierenden Körper von der Zusammensetzung $C_{19}H_{18}N_2O_2$, dessen Konstitution der Verfasser nicht ermitteln

[1]) Ber. 26, 1045; JB. f. 1893, S. 1963. — [2]) Gazz. chim. ital. 26, I, 442; JB. f. 1896, S. 1949. — [3]) Ber. 28, 2965; JB. f. 1895, S. 2884. — [4]) Ber. 21, 2806; JB. f. 1888, S. 1371. — [5]) Ber. 31, 1249; JB. f. 1898, S. 2603.

konnte. Das *Triacetylsalicil-α-osazon*, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in hellgelben Flocken erhältlich, konnte nicht gereinigt werden, war aber frei von *α-Osazon*. Die Acetylbestimmung gab übereinstimmende Werte. Bei der lang dauernden Verseifung hatte sich *β-Osazon* gebildet. Das *Tetraacetylsalicil-β-osazon* wurde aus *β-Osazon*, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid in gelben, stark glänzenden Kristallen erhalten. Es wird die Kristallform genau beschrieben und das Verhalten der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure. Die Acetylbestimmung gab Werte, die mit dem theoretischen übereinstimmten. Der Körper wurde auch aus *α-Osazon* bei langem Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat erhalten. Als *Nebenprodukt* bei der Acetylierung entsteht ein in weißen, seideglänzenden Prismen kristallisierender Körper, dessen Untersuchung noch nicht beendigt ist. *Kb.*

Heinrich Biltz. Notiz über die Phenylhydrazone der Mononitrosalicylaldehyde[1]. — Verfasser teilt in dieser Arbeit die Eigenschaften der *Hydrazone der Mononitrosalicylaldehyde* mit. Die Nitroaldehyde wurden nach W. v. Miller[2]) erhalten. *(α)-m-Nitrosalicylaldehyd* scheidet aus abgekühlter alkoholischer Lösung bei Zugabe von Phenylhydrazin das *Hydrazon* als citronengelben Kristallbrei ab. Aus Alkohol kristallisiert es in rhombischen, hellgelben, durchsichtigen, stark fluorescierenden Blättchen oder Prismen. Schmelzp. 194°. Aus der Mutterlauge erhält man ein anderes, wahrscheinlich *stereoisomeres Phenylhydrazon* vom Schmelzp. 165°. Es war dem Verfasser nur möglich, eine *Monoacetylverbindung* herzustellen, die keine Phenolnatur mehr besaß und sich erst beim Kochen mit Natronlauge spaltete. Weiterhin wurde noch das *Natriumsalz* und das *Silbersalz* des Acetates dargestellt. Das *Phenylhydrazon des (v-)m-Nitrosalicylaldehyds* wurde auf dieselbe Weise wie die α-Verbindung in dunkelroten, rhombischen Tafeln, deren Kristallform genau beschrieben wird, gewonnen. Schmelzp. 138°. Das *Monoacetylderivat*, das sich in monoklinen Kristallen abscheidet, spaltet sich beim Kochen mit Natronlauge. Schmelzp. 150°. *Kb.*

Heinrich Biltz und Albert Wienands. Über die Oxydation von Aldehydphenylhydrazonen zu α-Diketonosazonen[3]. — In dieser Arbeit dehnen die Verfasser ihre Untersuchungen[4]) über die Oxydationen der Phenylhydrazone auf diejenigen des Anisaldehyds und

---

[1]) Ann. Chem. 305, 187—190. — [2]) Ber. 20, 1927; JB. f. 1887, S. 1377. — [3]) Ann. Chem. 308, 1—17. — [4]) Daselbst 305, 165; vergl. die vorangehenden Referate.

Piperonals, die leicht das α-Osazon und durch Umlagerung das β-Osazon lieferten, sowie auf diejenigen des Cuminols und Vanillins, die auch gute Ausbeuten, aber nur von β-Osazonen gaben, aus. Als beste Versuchsbedingung hat sich die Oxydation durch Luft in alkalisch-alkoholisch-wässeriger, stark verdünnter Lösung bei möglichst niederer Temperatur ergeben. Leicht verharzende Aldehydphenylhydrazone lieferten keine Osazone. Ebenso ließen sich aus m-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon, sowie aus dem m- und p-Oxybenzaldehydphenylhydrazon keine Osazone gewinnen, obgleich das m-methoxylierte p-Oxybenzaldehydphenylhydrazon, das Vanillinphenylhydrazon, glatt *Osazon* gab. Über das Dibrom-p-oxybenzaldehydphenylhydrazon soll später berichtet werden. Nach den genau angegebenen Methoden erhält man das *Cuminil-osazon* in mikroskopischen, kleinen, blaßgelben Kriställchen oder unter gewissen Bedingungen in größeren, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Aus der Mutterlauge erhielten die Verfasser etwas Cuminsäure. Das Osazon schmilzt unter geringer Zersetzung bei 253°, ist lichtempfindlich und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit braunroter Farbe. Zum Vergleich wurde nach Bösler[1]) und nach Widman[2]) das *Cuminilosazon* direkt aus Cuminil hergestellt und die Identität nachgewiesen. Es handelt sich in beiden Fällen wahrscheinlich um das *β-Produkt*, dessen Umlagerung aber nicht gelang. Die Acetylierung, wie beim Benzaldehydosazon vorgenommen, lieferte kein reines, aber verseifbares Acetat, das wahrscheinlich eine *Monoacetylverbindung* war. Das Cuminilmonophenylhydrazon konnten die Verfasser nicht wie bei anderen Verbindungen[3]) erhalten. Auf ganz ähnliche Weise wie das oben beschriebene Osazon wurde das *Anisil-α-osazon* in kleinen, blaßgelben Nädelchen, die sich mit gelbbrauner Farbe in konzentrierter Schwefelsäure lösen und lichtempfindlich sind, erhalten. Schmelzp. 171°. Da es sich beim Erhitzen mit Eisessig u. a. in ein höher schmelzendes Isomere verwandeln läßt, muß es die *α-Modifikation* sein. Die Verfasser stellten zum Vergleich auch hier aus dem nach Bösler aus Anisoin in prächtigen, langen Nadeln erhaltenen Anisil das *Anisil-β-osazon* her und wiesen die Identität mit dem Umlagerungsprodukte nach. Schmelzp. 197°. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit braunroter Farbe. Aus dem Filtrate wurde wenig *Anisilsäure* gewonnen. *Monophenylhydrazon* konnten

[1]) Ber. 14, 323; JB. f. 1881, S. 605. — [2]) Ber. 14, 609; JB. f. 1881, S. 607. — [3]) Ann. Chem. 232, 230; JB. f. 1886, S. 1078; Ann. Chem. 236, 197; JB. f. 1886, S. 1080.

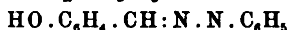
die Verfasser nicht herstellen. Nach ähnlicher Methode, wie oben angegeben, wurde auch das in gelben, mikroskopisch feinen Nadeln kristallisierende, lichtveränderliche *Piperil-α-osazon*, das sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe löst, hergestellt. Schmelzp. 183 bis 184°. Mit Phenylhydrazin erhitzt, lagert es sich in die *β-Modifikation* um. *Piperil-β-osazon* kristallisierte in hell citronengelben Nädelchen. Schmelzp. 219 bis 220°. Auch hier konnten die Verfasser nachweisen, daß es identisch mit dem direkt aus Piperil gewonnenen ist. Das bis jetzt noch nicht dargestellte Piperil wurde durch Oxydation des Piperoins mit Fehlingscher Lösung oder Luft hergestellt und als strahlenförmig vereinigte, hellgelbe Prismen erhalten. Nach Bösler[1]) wurde Piperonylsäure daraus hergestellt. Zur Charakterisierung des Piperils wurde von den Verfassern das in farblosen Kristallblättchen oder derben Kristallen kristallisierende *Oxim*, Schmelzp. 199°, und dessen *Acetat*, Schmelzp. 124°, hergestellt. Das *Dioxim* kristallisiert aus Alkohol in flachen, glasglänzenden Nadeln, Schmelzp. 244°. Endlich wurde noch das *Vanillilosazon* durch Luftoxydation erhalten. Es kristallisiert aus Acetessigester und Alkohol in kleinen, weißen Nädelchen, die unter Zersetzung bei 199 bis 200° schmelzen, lichtbeständig sind und mit Salzsäure Additionsprodukte geben. Da es beim Erhitzen schmolz und keine Umlagerungsprodukte zeigte, konnte die Modifikation nicht festgestellt werden. Das unbekannte Vanillil gelang nicht herzustellen. Über die Acetylverbindung wird Verfasser später berichten. Versuche über die Oxydation von Acetaldehydphenylhydrazon[2]), bei der sich Acetophenon bildete, wurden wegen der bereits erschienenen Arbeit von v. Pechmann[3]) abgebrochen. *Kb.*

R. Stollé. Über benzalhydrazinsulfosaure Salze[4]). — Kaliumpyrosulfat und wasserfreies Hydrazin geben gemäß der Gleichung: $2N_2H_4 + K_2S_2O_7 = N_2H_3.SO_3H.N_2H_4 + SO_4K_2$, hydrazinsulfosaures Hydrazin. Schüttelt man die wässerige Lösung der Reaktionsmasse nach Neutralisation durch Kaliumbicarbonat mit Benzaldehyd, so erhält man *benzalhydrazinsulfosaures Kalium*, das in heißem Alkohol wenig löslich ist und daraus in Blättchen kristallisiert. Es scheint leicht wieder Benzaldehyd zu verlieren und in hydrazinsulfosaures Kalium überzugehen. Mit Baryumchlorid gibt die wässerige Lösung keine Fällung, dagegen färbt sie sich nach

[1]) Ber. 14, 323; vergl. das zitierte Referat. — [2]) Ann. Chem. 247, 223; JB. f. 1888, S. 1251. — [3]) Ber. 31, 2124; JB. f. 1898, S. 1303. — [4]) Ber. 32, 799—800.

Zusatz von Barytlösung stark gelb unter allmählicher Abscheidung eines rosafarbenen Pulvers von basischem, benzalhydrazinsulfosaurem Baryumsalz. Die benzalhydrazinsulfosauren Salze reduzieren ammoniakalische Silberlösung in der Hitze und zersetzen sich beim Kochen mit verdünnten Säuren in ihre Komponenten. *Kb.*

G. Minunni und C. Carta-Satta. Über die Oxydation des Phenylhydrazons des Salicylaldehyds. VIII. Mitteilung über die Oxydationsprodukte der Hydrazone[1]). — Bei der Oxydation des Salicylaldehydphenylhydrazons mit Amylnitrit in ätherischer Lösung konnte nur ein Produkt isoliert werden, das nach der Analyse das *Dehydro-o-oxybenzalphenylhydrazon:*


$HO.C_6H_4.CH:N.N.C_6H_5$


$C_6H_5.NH.N:C.C_6H_4.OH$

ist. Zur Herstellung des Körpers wurden 20 g Salicylaldehydphenylhydrazon in 500 ccm Äther suspendiert und nach Zusatz von 20 g Amylnitrit drei Stunden am Kühler erwärmt. Die ausgeschiedene rotgelbe Masse wurde aus Benzol umkristallisiert. Schmelzp. 210° unter Gasentwickelung. In Alkali wenig löslich. Von Schwefelsäure wird es mit grüner Farbe aufgenommen. Durch Erwärmen konnte es nicht in ein Isomeres verwandelt werden. Wird das Dehydrooxybenzalphenylhydrazon (15,0) mit Pyridin (60 ccm) und Benzoylchlorid (15,0) anderthalb Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, so löst sich das Hydrazon klar auf und beim Abkühlen scheiden sich große Lamellen aus, die aber an der Luft verharzen und wegen zu geringer Menge nicht weiter untersucht wurden. Aus der filtrierten Pyridinlösung scheidet sich aber beim Eingießen in viel Wasser das *Tribenzoylderivat* des Dehydro-o-oxybenzalphenylhydrazons:


$C_6H_5CO.O.C_6H_4.CH:N.N.C_6H_5$


$C_6H_5.N.N:C.C_6H_4.O.COC_6H_5$

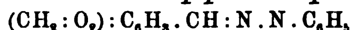

$CO.C_6H_5$

als teigartige, gelbliche Masse aus. Es kristallisiert aus Alkohol in gelblichen, harten Prismen, die in Alkohol schwer, in heißem Benzol leicht löslich sind. Schmelzp. 156 bis 157°. *Kb.*

Gaëtano Minunni. Über das Dipiperonaldiphenylhydrotetrazon und über seine Umlagerung in Isomere. VI. Mitteilung über die Oxydationsprodukte der Hydrazone[2]). — Im Anschluß an frühere Mitteilungen[3]) berichtet Verfasser über den Einfluß der

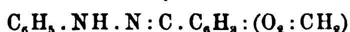
[1]) Gazz. chim. ital. 29, II, 437—443. — [2]) Daselbst, S. 420—434. — [3]) Daselbst 27, II, 215; JB. f. 1897, S. 2728.

mit der Aldehydgruppe verbundenen Radikale auf die Isomerieverhältnisse bei der Oxydation der aromatischen Aldehydhydrazone, und zwar zunächst über die Oxydationsprodukte der Phenylhydrazone des Piperonals, Salicylaldehyds und des Zimtaldehyds. In diesen drei Fällen übt das mit dem Aldehydrest verbundene Radikal einen deutlichen Einfluß aus, nicht allein auf die Isomerieverhältnisse der Produkte, sondern auch auf den Verlauf der Oxydation. Während die früher untersuchten fünf Aldehydhydrazone bei der Oxydation je zwei isomere Produkte gaben, von denen je eines der Diphenylhydrotetrazonklasse angehörte, konnte bei den neuen Untersuchungen nur je ein Oxydationsprodukt erhalten werden und von den drei so erhaltenen Körpern zeigt nur das Derivat des Piperonals die charakteristischen Eigenschaften der Diphenylhydrotetrazone. 50,0 g *Piperonalphenylhydrazon*, Schmelzp. 102°, wurden mit 50,0 g Amylnitrit in ätherischer Lösung, 800 g, am Kühler fünf Stunden erwärmt. Das entstandene, an den Gefäßwandungen festhaftende *Dipiperonaldiphenylhydrotetrazon:*


$$(CH_2:O_2):C_6H_3.CH:N.N.C_6H_5$$

$$(CH_2:O_2):C_6H_3.CH:N.N.C_6H_5$$

kristallisiert aus Benzol in gelben, prismatischen Kristallen, welche bei langsamem Erhitzen bei 148 bis 149° bezw. 150 bis 151°, bei raschem Erhitzen bei 156 bis 157° schmelzen. In kaltem Benzol und Alkohol schwer löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit violetter Farbe, die aber rasch in Braun übergeht. Das gleiche Produkt bildet sich bei der Oxydation des Hydrazons mit gelbem Mercurioxyd in ätherischer Flüssigkeit. Durch Erwärmen des Tetrazons im Schwefelsäurebade auf Schmelztemperatur entstand eine schwärzliche, spröde Masse, die mit Alkohol extrahiert wurde. Der kristallinische Rückstand wurde in Benzol gelöst und dann mit wenig Alkohol versetzt, wobei sich ein schwacher, harziger Niederschlag abschied. Aus dem Filtrat kristallisierte dann beim freiwilligen Verdunsten das Umlagerungsprodukt, *Dehydropiperonalphenylhydrazon:*


$$(CH_2:O_2):C_6H_3.CH:N.N.C_6H_5$$

$$C_6H_5.NH.N:C.C_6H_3:(O_2:CH_2)$$

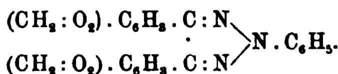
in rotbraunen Körnchen aus. Schmelzp. 172 bis 173°. Beim Schütteln des Tetrazons (2,0) mit Benzoylchlorid (7,0) tritt in der Kälte nur teilweise eine Lösung ein, während bei 80° dieselbe fast vollständig ist, wobei eine geringe Salzsäureentwickelung stattfindet. Beim Eintropfen der filtrierten braunen Flüssigkeit in Alkohol scheidet sich das *Piperil-β-osazon:*





$$\begin{array}{l}(CH_2:O_2).C_6H_3.C:N.NH.C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\cdot \\ (CH_2:O_2).C_6H_3.C:N.NH.C_6H_5\end{array}$$

ab, das aus benzolischer Lösung auf Zusatz von Alkohol in gelben, nadelförmigen Kristallen ausfällt. Schmelzpunkt bei raschem Erhitzen 218 bis 219°, bei langsamem 210 bis 212°. Es ist identisch mit dem von Biltz und Wienands[1]) aus Phenylhydrazin und Piperil hergestellten β-Osazon. Das *Piperil-α-osazon*, welches sich aus Piperonalphenylhydrazon durch Oxydation mittels Luftsauerstoff bildet, schmilzt unter Zersetzung bei 183 bis 184°. Die Umlagerung des Hydrotetrazons kann auch durch alkoholische Kalilauge bewirkt werden. Zu diesem Zwecke fügt man zur benzolischen Lösung von 5 g Tetrazon eine konzentrierte Lösung von 10 g Kaliumhydroxyd in Alkohol zu und erhitzt eine Stunde. Nach dem Abdestillieren eines Teiles des Lösungsmittels kristallisiert das Piperil-β-osazon aus. Analog dem Benzil-β-osazon[2]) erfährt auch das Piperil-β-osazon durch Einwirkung von überschüssigem Benzoylchlorid bei 100° noch eine weitere Veränderung, indem neben viel Harz noch in geringer Menge ein weißer, flockiger Körper entsteht, der bei 240° noch nicht schmilzt. Bei der trockenen Destillation des Piperil-β-osazons geht die Zersetzung sehr heftig vor sich unter Bildung von Anilin und *Phenyldipiperonalosotriazon*:



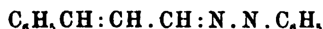
$$\left.\begin{array}{l}(CH_2:O_2).C_6H_3.C:N \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\cdot \\ (CH_2:O_2).C_6H_3.C:N\end{array}\right> N.C_6H_5.$$

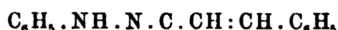
Das ölige, braune Destillat wurde in Äther gelöst und die Lösung mit Salzsäure extrahiert, dann mit Calciumchlorid getrocknet und verdampft. Der ölige Rückstand erstarrt auf Zusatz von Alkohol und kristallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen, weißen Kriställchen. Schmelzp. 153 bis 155°. *Kb.*

G. Minunni und G. Ortoleva. Über die Oxydation des Phenylhydrazons des Zimtaldehyds. VII. Mitteilung über die Oxydationsprodukte der Hydrazone[3]). — Das Zimtaldehydphenylhydrazon reagiert nicht mit gelbem Mercurioxyd in ätherischer Lösung. Mit Amylnitrit ist die Reaktion so heftig, daß der größte Teil verharzt. Dagegen wird eine kristallinische Substanz bei der Einwirkung von gelbem Mercurioxyd auf das Hydrazon in einer Lösung von Chloroform erhalten. Die Ausbeute daran ist indessen gering. Zu diesem Zweck wird das Hydrazon in Chloroform gelöst und mit Quecksilberoxyd zwei Stunden lang auf dem Wasser-

[1]) Ann. Chem. 308, 11; dieser JB., S. 2518. — [2]) Gazz. chim. ital. 26, I, 441; JB. f. 1896, S. 1949. — [3]) Gazz. chim. ital. 29, II, 434—436.

bade erhitzt. Nach dem Filtrieren wird ein Teil des Chloroforms abdestilliert und der Rest der freiwilligen Verdunstung überlassen. Aus dem Rückstande fällt auf Zusatz von Alkohol ein gelbliches, kristallinisches Pulver aus, das zweifellos *Dehydrocinnamalphenylhydrazon:*

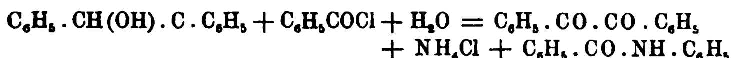




ist. Die Substanz fällt aus benzolischer Lösung auf Zusatz von Alkohol in kleinen, gelben Kriställchen aus. Schmelzp. 203 bis 204°. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es die charakteristische Reaktion der Hydrotetrazone nicht, löst sich aber darin mit gelber Farbe auf. *Kb.*

Alexander Smith. Über die Phenylhydrazone des Benzoins[1]. — Bei einer früheren Untersuchung[2] über die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Benzoin hat Verfasser konstatiert, daß bei dieser Reaktion zwei verschiedene Hydrazone entstehen, welche als stereoisomer erkannt wurden. Da aber diese Resultate von Freer[3] angezweifelt worden sind, insbesondere was die Umwandlung der β-Form in die α-Form durch Kochen mit überschüssigem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung betrifft, so hat Verfasser seine Untersuchung wiederholt und seine Resultate in allen Teilen bestätigt gefunden. Die Umwandlung des in Eisessig löslichen *β-Benzoinphenylhydrazons*, Schmelzp. 106°, in das *α-Hydrazon*, Schmelzp. 158 bis 159°, gelingt leicht durch Kochen mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung. Das neue, von Freer bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf das β-Phenylhydrazon in ätherischer Lösung erhaltene γ-Phenylhydrazon ist nach Schmelzpunkt, Analyse und Molekulargewicht nichts anderes als Benzanilid, das nach folgender Gleichung entsteht:





Das Verhalten der beiden Hydrazone gegen Benzoylchlorid, sowie gegen Salpetrigsäureanhydrid ist, entgegen den Resultaten von Freer, völlig gleich, denn im ersteren Falle wird aus beiden Isomeren Benzanilid und im zweiten Falle aus beiden Isomeren ein roter, bei 137° schmelzender Körper gebildet; infolgedessen kommt Verfasser zu der schon früher geäußerten Ansicht, daß die beiden

---

[1] Amer. Chem. J. 22, 198—207. — [2] Daselbst 16, 108; JB. f. 1894, S. 1651. — [3] Vergl. diesen JB., S. 2507.

Hydrazone stereoisomer und nicht, wie Freer annimmt, strukturverschieden sind. *Kb.*

Paul C. Freer. Die Einwirkung des Benzoylchlorids auf die Phenylhydrazone des Benzoins[1]). — Bei Wiederholung des früher erwähnten[2]) Versuches über die Einwirkung des Benzoylchlorids auf *β-Benzoinphenylhydrazon* mit größeren Quantitäten hat sich ein anderes Resultat ergeben. Verfasser stellte nämlich hierbei fest, daß das von ihm als drittes isomeres Benzoinphenylhydrazon erwähnte Produkt Benzanilid ist. Ein quantitativ durchgeführter Versuch über die Einwirkung von Benzoylchlorid, 32,5 g, auf β-Benzoinphenylhydrazon, 65,0 g, in ätherischer Lösung bei Wintertemperatur ergab das folgende Resultat:

Benzanilid	11,0 g	Ammoniumchlorid	1,0 g
Lophin	0,5 „	Anilinhydrochlorid	
Benzil	11,0 „	Benzoylchlorid	8,3 „
Dibenzanilid	3,5 „	Teer	50,5 „
Salzsäure	2,03 „		

Nach dem Ergebnis eines Versuches mit Benzoylchlorid und *β-Benzoinphenylhydrazonmethyläther*, wobei, mit Ausnahme von Ammoniumchlorid, Spuren von Benzaldehyd und Teer, keines der oben genannten Produkte entsteht, erklärt Verfasser nun den Verlauf der Reaktion in der Weise, daß durch die Einwirkung des Benzoylchlorids auf β-Benzoinphenylhydrazon zunächst eine Anhydrisierung erfolgt unter Bildung eines Körpers der Formel



der dann weiter unter Abspaltung von Anilin zersetzt wird. Die Art dieser Zersetzung ist näher erläutert. — *α-Benzoinphenylhydrazon* reagiert dagegen, wie Verfasser auch schon früher konstatierte, nicht mit Benzoylchlorid unter den oben genannten Bedingungen. Dieser Unterschied im Verhalten ist wahrscheinlich bedingt durch eine geometrische Isomerie der beiden Körper, von denen das β-Hydrazon die cis-Form und das α-Hydrazon die trans-Form darstellt. Ob nun beide Körper wahre Phenylhydrazone sind, oder ob das β-Hydrazon trotzdem ein Hydrazokörper ist, bleibt vorerst unentschieden. *Kb.*

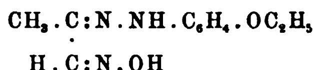
Harold A. Auden. Einige neue Osazone und Tetrazone[3]). — Verfasser hat verschiedene Osazone und Tetrazone dargestellt

[1]) Amer. Chem. J. 22, 396—402; vergl. auch Smith, vorangehendes Referat. — [2]) Amer. Chem. J. 21, 45; dieser JB., S. 2507. — [3]) Chem. News 80, 301—302.

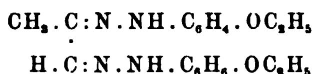
in der Absicht, dieselben durch Oxydation in v-Tetrazine zu verwandeln:



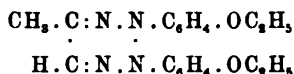
Zur Darstellung der folgenden Substanzen wurde entweder Nitrosoaceton oder Diketone mit Hydrazinen kondensiert. Das letztere Verfahren gibt bessere Ausbeuten, da sich die als Zwischenprodukte auftretenden Hydrazoxime häufig unter Bildung harziger Produkte zersetzen. Die Oxydation der Tetrazone begegnet indessen Schwierigkeiten, die teils durch deren große Stabilität, teils schon durch die Schwierigkeiten bei deren Darstellung aus den Osazonen bedingt sind. Es sind die Wirkungen verschiedener Oxydationsmittel studiert worden, speziell diejenige des Permanganates in alkalischer Lösung bei 80 bis 100° und des Amylnitrites. Die Oxydation in saurer Lösung ist ausgeschlossen, da nach v. Pechmann die Tetrazone hierbei in Triazolderivate übergehen können. Die bisher angestellten Versuche haben indessen nicht zur Isolierung von v-Tetrazinen geführt. *Methylglyoxal-p-äthoxyphenylhydrazoxim:*



bildet braungelbe Tafeln, die bei 104 bis 106° unter rascher Zersetzung schmelzen. Es kann aus Methylalkohol umkristallisiert werden und ist in Lösung unbeständig. *Methylglyoxal-p-äthoxyphenylosazon:*



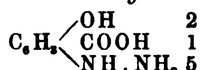
kristallisiert in rötlichgelben Nadeln vom Schmelzp. 135° und gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine tiefgrüne Lösung. *Methylglyoxal-p-äthoxyphenyl-oso-tetrazon:*



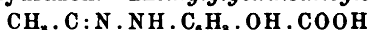
kristallisiert in bordeauxroten Nadeln. Konzentrierte Salzsäure löst es mit indigoblauer Farbe, die beim Erhitzen verschwindet. Ähnlich verhält sich konzentrierte Schwefelsäure, die Farbe geht aber rasch in Grün über. Von Permanganat wird es in der Kälte nicht und nur schwer bei 100° verändert. *Diazosalicylsäure:*



Erstere Verbindung explodiert bei 155°, letztere ungefähr bei derselben Temperatur. Das Chlorid verliert an der Luft und im Exsiccator über Soda Chlorwasserstoff. Die freie Diazoverbindung verändert sich im Dunkeln von Gelb in Grünlichgelb. Das Chlorid bildet nahezu farblose Nadeln. Bei vorsichtigem Erhitzen können beide aus Wasser umkristallisiert werden. *Kaliumsalz der Diazosalicylsulfosäure*, $C_6H_3.OH.COOK.N_2SO_3K$, ist beständig, kann aus Wasser umkristallisiert und bei 100° getrocknet werden. Es bildet gelbe Tafeln. *Hydrazinsalicylsäure:*



ist ein schwach braunes, amorphes Pulver vom Schmelzp. 148°. Das Hydrochlorid kristallisiert in schneeweißen Nadeln, die bei 150° verkohlen. Fehlingsche Lösung wird in der Kälte langsam reduziert. Mit Benzaldehyd vereinigt sie sich zu einem weißen, kristallinischen Hydrazon. *Methylglyoxalsalicylsäureosazon:*





bildet ein hellgelbes, kristallinisches Pulver vom Schmelzp. 192°, das mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Farbreaktion gibt. Das korrespondierende Hydrazoxim, das nicht isoliert werden konnte, existiert auch wahrscheinlich nicht. *Acetylpropionylsalicylsäureosazon:*





wird aus verdünntem Alkohol in kleinen, gelben Kristallen erhalten. Beim Auskochen des Rohproduktes mit Alkohol bleibt ein gelblicher Rückstand, der bei 220° schmilzt und bei der Analyse dieselben Zahlen gibt, wie der leichter lösliche, bei 197° schmelzende Körper. Möglicherweise sind die beiden Körper stereoisomer. Die Verbindung gab nicht die Osazonreaktion, wurde aber durch Oxydationsmittel wie Permanganat oder Kaliumferricyanid angegriffen, wobei eine kleine Menge einer weißen, kristallinischen Substanz entstand, welche eine charakteristische, weinrote Farbreaktion mit Eisenchlorid gab. *Methylglyoxalmethylphenylphenylosazon:*





bildet gelbe Nadeln vom Schmelzp. 119 bis 120°, die mit konzentrierter Schwefelsäure eine dunkelrote Farbreaktion geben. *Kb.*

Organische Phosphor-, Silicium- und Quecksilberverbindungen.

H. Giran. Über neue Verbindungen des Phosphorsäureanhydrids mit Benzol [1]). — Verfasser fand, daß die früher von ihm [2]) durch mehrstündiges Erhitzen von Phosphorsäureanhydrid (1 Mol.) mit Benzol (3 Mol.) auf 110 bis 120° erhaltene und als *Benzoltetradimetaphosphorsäure*, $C_6H_2\equiv(P_2O_5H)_4$, aufgefaßte Verbindung in Wirklichkeit die *Benzolmonodimetaphosphorsäure*, $C_6H_5-P_2O_5H$, ist. Dieselbe stellt ein ziegelrotes, sehr zerfließliches, an der Luft sich zersetzendes, in Alkohol wenig, in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol nicht lösliches Pulver dar. Das früher (l. c.) schon beschriebene *Baryumsalz* ist in Wirklichkeit das *Baryumsalz der Benzoltetradimetaphosphorsäure*, und muß man annehmen, daß bei seiner Darstellung durch Behandeln der Benzolmonodimetaphosphorsäure in alkoholischer Lösung mit Baryumcarbonat die Benzolmonodimetaphosphorsäure sich in der alkoholischen Lösung nach der Gleichung $4(C_6H_5-P_2O_5H) = C_6H_2\equiv(P_2O_5H)_4 + 3C_6H_6$ in Benzol und Benzoltetradimetaphosphorsäure dissoziiert, worauf sich dann das *Baryumsalz*, $C_6H_2P_8O_{20}Ba_2$, bildet. Leitet man trockenes Ammoniakgas durch in Benzol aufgeschlemmte Benzolmonodimetaphosphorsäure, so erhält man das *Ammoniumsalz* derselben, $C_6H_5-P_2O_5NH_4$, in Gestalt eines tief gelben, sehr zerfließlichen und sich mit Wasser in Ammoniumphosphat und Benzol zersetzenden Körpers. Behandelt man die Benzolmonodimetaphosphorsäure mit Kalilauge, Natronlauge, Ammoniak oder mit Pottasche oder Sodalösung, so erhält man gelbe Niederschläge, die zweifellos die Kalium-, Natrium-, Ammonium-Benzolmonodimetaphosphate darstellen, welche sich aber nicht isolieren lassen, da sie sich unter der Einwirkung des Wassers rasch zersetzen. Erhitzt man Benzol und Phosphorsäure statt auf 100 bis 120° mehrere Stunden auf 200 bis 210°, so erhält man die *Benzoltridimetaphosphorsäure*, $C_6H_3\equiv(P_2O_5H)_3$, welche ein gelbes, in Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff nicht, in Alkohol sehr wenig lösliches, sehr zerfließliches Pulver darstellt und sich mit Wasser in Benzol und Phosphorsäure zersetzt. Das durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die in Benzol aufgeschlämmte Säure gewonnene *Ammoniumsalz* der *Benzoltridimetaphosphorsäure*, $C_6H_3(P_2O_5NH_4)_3$, ist ein hellgelber Körper.

---

[1]) Compt. rend. 129, 964—966. — [2]) Daselbst 126, 592; JB. f. 1898, S. 2604.

Beim Behandeln der Benzoltridimetaphosphorsäure mit Kalilauge, Natronlauge, Pottaschelösung, Sodalösung u. s. w. erhält man auch gelbe Niederschläge, die anscheinend das Kalium- bezw. Natriumsalz der Benzoltridimetaphosphorsäure darstellen, welche sich aber nicht isolieren lassen, da sie sich unter dem Einfluß des Wassers rasch zersetzen. *Wt.*

A. Michaelis und E. Koehler. Über eine neue Reihe von Betaïnen[1]. — Das Triphenylphosphin, welches sich leicht mit Alkyljodiden oder auch mit Benzylchlorid zu sehr gut charakterisierten Phosphoniumjodiden oder -chloriden verbindet, vereinigt sich auch mit den Monohalogenderivaten der Ketone zu gut kristallisierenden, in Wasser schwer löslichen Körpern, welche sich aber von den eigentlichen Phosphoniumverbindungen durchaus verschieden verhalten. Während das Halogen bei diesen nur durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd oder Silbersalzen ersetzbar ist, werden bei den von den Verfassern erhaltenen Körpern die Hydroxyde schon durch Alkali bezw. Alkalicarbonat gebildet, und sind dieselben keine zerfließlichen, alkalisch reagierenden Substanzen, wie die Phosphoniumhydroxyde, sondern gut kristallisierende, neutrale, in Wasser fast unlösliche, in Äther lösliche Körper, die durch jede nicht zu schwache Säure in das entsprechende Salz übergeführt werden. Wegen ihrer großen Ähnlichkeit mit den Betaïnen sind diese Körper auch am wahrscheinlichsten als solche aufzufassen und werden deshalb auch mit Bezug auf ihren Ursprung als *Ketobetaïne* bezeichnet. Den von den Verfassern dargestellten Phosphorbetaïnen ganz entsprechende Körper lassen sich auch in der Arsenreihe vom Triphenylarsin erhalten. Dagegen konnten in der Stickstoffreihe derartige Körper bis jetzt nicht erhalten werden. Das durch etwa 45 Minuten langes Erhitzen molekularer Mengen Triphenylphosphin und Monochloraceton auf dem Wasserbade am Rückflußkühler dargestellte *salzsaure Triphenylmethylphosphorketobetaïn*, $(C_6H_5)_3P(-CH_2-CO-CH_3, -Cl)$, scheidet sich aus alkoholisch-wässeriger Lösung in feinen, in Wasser und warmem Alkohol leicht, in heißem Benzol etwas schwerer, in Äther nicht löslichen, bei 237° unter Bräunung schmelzenden Nadeln aus. Das *Platindoppelsalz*, $[(C_6H_5)_3P(-CH_2-CO-CH_3, -Cl)]_2PtCl_4$, bildet fleischfarbene, bei 198° unter Bräunung schmelzende Blättchen. Das aus der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von Natronlauge oder Sodalösung ausfallende freie *Triphenylmethyl-*

---

[1]) Ber. 32, 1566—1572.

phosphorketobetaïn, $(C_6H_5)_3P(-CH_2-, -O-)C(-CH_3, -OH)$, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in glänzenden, zu Büscheln vereinigten, bei 201° schmelzenden, in Alkohol, Äther und Benzol ziemlich leicht, in Wasser fast nicht löslichen Nadeln. Das *bromwasserstoffsaure Salz*, $(C_6H_5)_3P(-CH_2-CO-CH_3, -Br)$, schmilzt bei 226°. Das *Pikrat*, $(C_6H_5)_3P[-CO-CO-CH_3, -OC_6H_2(NO_2)_3]$, erscheint in citronengelben, bei 166° schmelzenden Kriställchen. Das durch Einwirkung von Bromacetophenon auf Trichlorphosphin entstehende *bromwasserstoffsaure Tetraphenylphosphorketobetaïn*, $(C_6H_5)_3P(-CH_2-CO-C_6H_5, -Br)$, kristallisiert aus Wasser in feinen, farblosen, bei 273 bis 274° schmelzenden, in Alkohol und viel heißem Wasser löslichen, in Äther nicht löslichen Kristallen und gibt beim Behandeln mit Natronlauge das freie, farblose, bei 183 bis 184° schmelzende, in Alkohol und Äther lösliche, in Wasser unlösliche Kristalle darstellende *Tetraphenylphosphorketobetaïn*, $(C_6H_5)_3P(-CH_2-, -O-)C(-C_6H_5, -OH)$. Das *salzsaure Salz*, $(C_6H_5)_3P(-CH_2-CO-C_6H_5, -Cl)$, bildet feine, bei 254 bis 255° schmelzende, in Alkohol und heißem Wasser lösliche Kristallnadeln. Das *jodwasserstoffsaure Salz*, $(C_6H_5)_3P(-CH_2-CO-C_6H_5, -J)$, kristallisiert aus Alkohol in hellgelben, glänzenden, bei 256 bis 257° unter Bräunung schmelzenden, in Alkohol löslichen, in Wasser und Äther unlöslichen Nadeln. Das *salpetersaure Salz*, $(C_6H_5)_3P(-CH_2-CO-C_6H_5, -NO_3)$, erscheint in feinen, farblosen, bei 184 bis 185° schmelzenden, in Alkohol, siedendem Benzol und siedendem Wasser löslichen Nädelchen. Das aus Triphenylphosphin und Monochlor-p-tolylmethylketon gewonnene salzsaure *Triphenyl-p-tolylphosphorketobetaïn*, $(C_6H_5)_3P(-CH_2-CO-C_7H_7, -Cl)$, kristallisiert aus wässerigem Alkohol in farblosen, bei 231° schmelzenden Nadeln und ist in Wasser bedeutend leichter löslich als die entsprechende Tetraphenylverbindung. Das *Platindoppelsalz*, $[(C_6H_5)_3P(-CH_2-CO-C_7H_7, -Cl)]_2PtCl_4$, bildet gelbrote, unter Zersetzung bei 211° schmelzende, in Wasser unlösliche Nadeln. Das aus dem salzsauren Salze durch Sodalösung abgeschiedene freie *Triphenyl-p-tolylphosphorketobetaïn*, $(C_6H_5)_3P(CH_2-, -O-)C(-C_7H_7, -OH)$, stellt seideglänzende, bei 181° schmelzende Nadeln dar. Das *bromwasserstoffsaure Salz* schmilzt bei 261°, das *jodwasserstoffsaure Salz* bei 265°. Das *Nitrat* bildet feine, farblose, bei 183 bis 184° schmelzende, schwer lösliche Kristalle. *Wt.*

F. Stanley Kipping und Lorenzo L. Lloyd. Organische, siliciumhaltige Verbindungen[1]. — Die Verfasser fanden, daß bei

[1]) Chem. News 80, 31.

der Darstellung von Siliciumtetraphenyl nach den Angaben von Polis[1]) als Nebenprodukt in geringer Menge bei 148° schmelzendes *Triphenylsilicol*, $(C_6H_5)_3SiOH$, erhalten wird, welches in großen, durchsichtigen, bei 148° schmelzenden Prismen kristallisiert, mit der von Polis bei der Zersetzung von Triphenylsiliciumchlorid mit Wasser erhaltenen Verbindung zweifellos identisch ist und durch Kochen mit Acetylchlorid in das farblose, bei 90 bis 91° schmelzende Prismen darstellende *Triphenylsilicylacetat*, $(C_6H_5)_3SiOCOCH_3$, übergeführt wird. Wird Triphenylsilicol in Eisessig gelöst und die Lösung mit etwas konzentrierter Salpetersäure erwärmt, so erhält man *Triphenylsilicyläther*, $(C_6H_5)_3Si$-O-$Si(C_6H_5)_3$, welcher aus Essigsäure in farblosen, bei etwa 221° schmelzenden Prismen kristallisiert. Das schon von Friedel und Craffts aus Siliciumtetrachlorid und Zinkäthyl dargestellte *Siliciumtetraäthyl (Siliconanan)* wird auch beim Behandeln eines Gemisches von Siliciumtetrachlorid und Bromäthyl mit Natrium gewonnen. Die Bestimmung des *Siliciums* in diesen Siliciumverbindungen geschieht am besten durch Erhitzen derselben mit konzentrierter Schwefelsäure im Tiegel und Wägen der zurückbleibenden Kieselsäure. Wt.

Otto Dimroth. Über die Einwirkung von Quecksilberoxydsalzen auf aromatische Verbindungen[2]). — Nachdem Verfasser schon früher[3]) gezeigt hatte, daß Mercuriacetat auf aromatische Verbindungen derart einwirkt, daß Wasserstoff des Benzolkernes durch den einwertigen Rest $-Hg-O-COCH_3$ ersetzt wird, fand er, daß auch andere Quecksilbersalze mehr oder weniger vollständig in analogem Sinne reagieren, und daß der Grad der Umsetzung annähernd der Spaltung entspricht, welche die betreffenden Salze durch Wasser erleiden, so daß eine gewisse Analogie zwischen der hydrolytischen Spaltung der Quecksilberoxydsalze, Ac–Hg–Ac + H–OH = Ac–Hg–OH + Ac–H, und ihrer Reaktion mit aromatischen Verbindungen, Ac–Hg–Ac + $H-C_6H_5$ = $Ac-Hg-C_6H_5$ + Ac–H, vorhanden ist. Während nun Mercuriacetat, -sulfat und -nitrat glatt in diesem Sinne reagieren, reagiert Quecksilberchlorid nur sehr schlecht und Quecksilbercyanid gar nicht mehr mit Benzol und seinen Derivaten. Kocht man Handelsbenzol (1 kg) mit einer Lösung von Quecksilberoxyd (40 g) in Wasser (300 ccm) und Eisessig (40 ccm), so scheidet sich *Thiophendiquecksilberoxyacetat*, $C_4H_2S(Hg-O-COCH_3)-Hg-OH$, als weißes,

[1]) Ber. 18, 1542; 19, 1012, 1024; JB. f. 1885, S. 1611 f.; f. 1886, S. 1597 ff. — [2]) Ber. 32, 758—765. — [3]) Ber. 31, 2154; JB. f. 1898, S. 2625.

fein kristallinisches, nur in Eisessig lösliches und daraus in haarfeinen, bei etwa 270°, ohne zu schmelzen, sich zersetzenden Nadeln kristallisierendes Pulver aus. Auch Mercurisulfat und -nitrat geben beim Kochen mit thiophenhaltigem Benzol ähnliche Thiophenquecksilbersalze. Neben dem beim etwa siebenstündigen Erhitzen von thiophenfreiem Benzol mit Quecksilberacetat auf 110 bis 120° sich bildenden und hübsche, bei 149 bis 150° schmelzende Blättchen darstellenden *Phenylquecksilberacetat*, C_6H_5–Hg–O–COCH$_3$, entsteht noch eine zweite, quecksilberreichere Verbindung, das *Phenylendiquecksilberacetat*, C_6H_4(Hg–O–COCH$_3$)$_2$, welches durch seine Unlöslichkeit in Benzol leicht von dem Phenylquecksilberacetat zu trennen ist. Auch bei der Einwirkung von Quecksilbersulfat und -nitrat auf Benzol erhält man ein Gemenge aromatischer Quecksilberverbindungen. Kocht man Quecksilberacetat (1 Tl.) mit Toluol (5 Tln.), versetzt mit Kochsalzlösung und destilliert das überschüssige Toluol mit Wasserdämpfen ab, so hinterbleibt eine weiche Masse, welche sich durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol in zwei Verbindungen trennen läßt. Die schwerer lösliche ist *p-Tolylquecksilberchlorid*[1]), C_7H_7HgCl, welches aus Chloroform oder Aceton in hübschen, bei 230 bis 231° schmelzenden Blättern kristallisiert, die leichter lösliche *o-Tolylquecksilberchlorid*[2]), C_7H_7HgCl, das den Schmelzp. 140 bis 142° zeigt. Wird Quecksilberacetat-, -sulfat-, oder -nitratlösung mit einer Lösung von Phenol in Wasser versetzt, so fällt nach kurzem Stehen in der Kälte oder auch in der Wärme Natronlauge kein Quecksilberoxyd mehr aus, sondern es entsteht eine klare Lösung, welche Reaktion auf der Bildung von Oxyphenylquecksilbersalzen beruht, und zwar entsteht stets gleichzeitig o- und p-Oxyphenylquecksilbersalz und Diquecksilberverbindung. Von diesen wurden nur die Chloride näher untersucht, welche durch Eingießen der alkalischen Phenolquecksilberlösung in ein Gemisch von Kochsalzlösung und Essigsäure erhalten werden. Zu ihrer Trennung läßt man das pulverförmige Gemisch mit der etwa zehnfachen Menge Alkohol in der Kälte stehen, wodurch alles o-Oxyphenylquecksilberchlorid und wenig p-Oxyphenylquecksilberchlorid in Lösung geht, fällt die Lösung nach dem Abdestillieren des Alkohols mit Wasser und erhält so das *o-Oxyphenylquecksilberchlorid*, C_6H_4 ($\underset{(1)}{-OH}$, $\underset{(2)}{-HgCl}$), vom Schmelzp. 152,5°. Zur Trennung des p-Oxy-

[1]) Otto, J. pr. Chem. 1, 185. — [2]) Michaelis und Genzken, Ann. Chem. 242, 180; JB. f. 1887, S. 1933 ff.

phenylquecksilberchlorids von dem Oxyphenylendiquecksilberchlorid extrahiert man das Gemisch mit Alkohol und kristallisiert das dabei in Lösung gehende *p-Oxyphenylquecksilberchlorid*, $C_6H_4(\underset{(1)}{-OH}, \underset{(4)}{-HgCl})$, wiederholt aus Aceton um, wodurch man es in glänzenden, bei 224 bis 225° schmelzenden Blättchen erhält. Das ungelöst zurückbleibende *Oxyphenylendiquecksilberchlorid*, $HO-C_6H_3(HgCl)_2$, bildet ein weißes, in allen Lösungsmitteln nahezu unlösliches, bei etwa 258°, ohne zu schmelzen, sich zersetzendes Pulver. Die Oxyphenylquecksilberchloride lassen sich nach der Schotten-Baumannschen Methode leicht benzoylieren. Das so gewonnene *Benzoyl-o-oxyphenylquecksilberchlorid*, $C_6H_4(\underset{(1)}{-O-COC_6H_5}, \underset{(2)}{-HgCl})$, kristallisiert aus Alkohol in feinen, bei 204° schmelzenden Nadeln. Das *Benzoyl-p-oxyphenylquecksilberchlorid*, $C_6H_4(\underset{(1)}{-O-COC_6H_5}, \underset{(4)}{-HgCl})$, bildet, aus Benzoësäureester kristallisiert, hübsche, silberglänzende, bei 275 bis 276° schmelzende Blättchen. Das *Benzoyloxyphenylendiquecksilberchlorid*, $C_6H_5CO-O-C_6H_3(HgCl)_2$, stellt ein weißes, in allen Lösungsmitteln unlösliches Pulver dar. Bei der Äthylierung des o-Oxyphenylquecksilberchlorids in alkalisch-alkoholischer Lösung erhält man neben dem als normales Reaktionsprodukt entstehenden o-Phenetylquecksilberjodid noch *o-Quecksilberdiphenetyl*, $C_{16}H_{18}O_2Hg$, welches aus Alkohol in weißen, bei 83° schmelzenden Nadeln kristallisiert. Aus der Mutterlauge des o-Quecksilberdiphenetyls fällt auf Zusatz von Wasser noch *o-Phenetylquecksilberjodid* aus, welches in reinem Zustande bei 111,5° schmilzt. Beim Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Lösung von o-Oxyphenylquecksilberchlorid fällt ein weißes, in den meisten organischen Solvenzien schwer, in Phenol lösliches Pulver von der Zusammensetzung eines *o-Phenylenquecksilberoxyds*, $C_6H_4(-O, -Hg)$, aus, welches als das salzartige Anhydrid des o-Oxyphenylquecksilberhydroxyds, $C_6H_4(\underset{(1)}{-OH}, \underset{(2)}{-Hg-OH})$, zu betrachten ist. Auch aus p-Oxyphenylquecksilberchlorid und der Diquecksilberverbindung des Phenols entstehen durch Fällen ihrer alkalischen Lösungen mit Kohlensäure ähnliche Körper. Bezüglich des Verhaltens der Quecksilberoxydsalze zu anderen aromatischen Verbindungen ist zu erwähnen, daß von den mehrwertigen Phenolen Brenzkatechin und Hydrochinon oxydiert werden, Resorcin und Phloroglucin aber Quecksilber-

substitutionsprodukte geben. In letzterem Sinne reagieren unter anderen Phenoläther, Benzoësäure, Salicylsäure, Naphtalin und die Naphtole, Phenanthren und Anthracen. *Wt.*

Leone Pesci. Ersatz mehrerer Wasserstoffatome des Benzols durch Quecksilber[1]). — Verfasser beschrieb folgende von ihm dargestellte Di-, Tri- und Tetraquecksilberphenylverbindungen. Das durch Erhitzen von Quecksilberdiphenyl (2,5 g) und Quecksilberacetat (9,5 g) auf 150° erhaltene *Phenyldiquecksilberacetat*, $C_6H_4Hg_2(C_2H_3O)_2$, kristallisiert aus Essigsäure in mikroskopischen, in Alkohol und Benzol etwas, in Wasser nicht löslichen, gegen 230°, ohne zu schmelzen, sich zersetzenden Wärzchen und gibt beim Behandeln in Natriumhyposulfitlösung mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalien einen weißen, noch nicht näher untersuchten Niederschlag. Das beim Behandeln des in Wasser fein verteilten Acetates mit Kalilauge entstehende *Phenyldiquecksilberhydroxyd*, $C_6H_4Hg_2(OH)_2$, bildet ein weißes, aus mikroskopischen Wärzchen bestehendes, in den gewöhnlichen Solvenzien unlösliches, nicht schmelzendes Pulver von alkalischer Reaktion. Das durch Erhitzen von Quecksilberdiphenyl (3,5 g) mit Quecksilberacetat (16 g) auf 150 bis 160° dargestellte *Phenyltriquecksilberacetat*, $C_6H_3Hg_3(C_2H_3O)_3$, erscheint als ein weißer, aus äußerst kleinen, mikroskopischen Wärzchen bestehender, ohne zu schmelzen, sich zersetzender, in verdünnter Essigsäure in der Wärme etwas, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht löslicher Niederschlag. Das *Phenyltriquecksilberhydroxyd*, $C_6H_3Hg_3(OH)_3$, ist eine pulverförmige, aus äußerst feinen Wärzchen bestehende, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche Verbindung, die beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, verbrennt. Das durch Erhitzen von 2 g Quecksilberdiphenyl mit 13 g Quecksilberacetat gewonnene *Phenyltetraquecksilberacetat*, $C_6H_2Hg_4(C_2H_3O)_4$, stellt ein in allen gewöhnlichen Solvenzien unlösliches, ohne zu schmelzen sich zersetzendes, weißes Pulver dar und verhält sich gegen Natriumhyposulfit ebenso wie das Phenyldiquecksilberacetat und das Phenyltriquecksilberacetat. Das *Phenyltetraquecksilberhydroxyd*, $C_6H_2Hg_4(OH)_4$, ist ein amorphes, hellgelbes, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches, beim Erhitzen lebhaft verbrennendes Pulver von alkalischer Reaktion. Während das Quecksilber wahrscheinlich in den Phenyldiquecksilberverbindungen die Stellungen 1 und 4 und in den Phenyltriquecksilberverbindungen die Stellungen 1, 2 und 4 einnimmt, ist die Konstitution der Phenyltetraquecksilber-

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 8, I, 130—133.

verbindungen wahrscheinlich eine symmetrische. Mehr als vier Wasserstoffatome des Benzols durch Quecksilber zu ersetzen, gelang bisher nicht. *Wt.*

L. Pesci. Sulfid und Hyposulfit des Quecksilberphenyls [1]). — Das *Quecksilberphenylsulfid*, $(C_6H_5Hg)_2S$, wird durch Behandeln einer Lösung von Quecksilberphenylacetat in einer ammoniakalischen Ammoniumacetatlösung mit einem Schwefelalkali oder mit Schwefelwasserstoff erhalten und bildet ein weißes, amorphes, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver. In Chloroform löst es sich unter Abscheidung eines gelben Pulvers und in rauchender Salzsäure löst es sich langsam in der Wärme unter Schwefelwasserstoffentwickelung. Beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure in der Kälte färbt es sich nach kurzer Zeit unter Schwefelwasserstoffentwickelung schwarz. Beim Erhitzen auf 108° zersetzt es sich. In Schwefelkohlenstoff ist es in der Kälte löslich. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung hinterbleibt eine in feinen, farblosen Nadeln kristallisierende Verbindung, welche nach kurzer Zeit gelbe Farbe annimmt und sich nur zum Teil wieder in Schwefelkohlenstoff löst. Die Verbindung scheint das *Quecksilberphenylsulfocarbonat*, $(C_6H_5Hg)_2S_3C$, zu sein, sie ist in Wasser und Alkohol nicht, in Äther und Benzol wenig, in Chloroform leicht löslich, löst sich auch in der Wärme in rauchender Salzsäure, zersetzt sich beim Erhitzen auf 108° unter Schwefelkohlenstoffentwickelung und Bildung von Schwefelquecksilber und beim Kochen mit Benzol unter Bildung von Schwefelquecksilber und Quecksilberdiphenyl. Beim Kochen mit Alkohol zersetzt sich das Quecksilberphenylsulfid nach der Gleichung $(C_6H_5Hg)_2S = HgS + (C_6H_5)_2Hg$ in Schwefelquecksilber und in Quecksilberdiphenyl, welches in Nadeln vom Schmelzp. 121 bis 122° erhalten wurde. Das *Quecksilberphenylhyposulfit*, $(C_6H_5Hg)_2S_2O_3$, wird beim Versetzen einer Lösung von Quecksilberphenylacetat (2 Mol.) in einer ammoniakalischen Ammoniumacetatlösung mit Natriumhyposulfit (1 Mol.) als weißer, amorpher, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslicher, in konzentrierter Salzsäure unter Schwefelabscheidung und Entwickelung von schwefliger Säure löslicher Niederschlag erhalten. In wässeriger Natriumhyposulfitlösung ist es leicht löslich, die Lösung scheidet beim Stehen Quecksilberdiphenyl ab. Schließlich wies Verfasser darauf hin, daß diese Bildung von Quecksilberdiphenyl aus dem Quecksilberphenylsulfid und dem Quecksilberphenylhyposulfit für das Studium der vom

[1]) Gazz. chim. ital. 29, I, 394—399.

Anilin und den Alkaloiden sich ableitenden organischen Quecksilberverbindungen von einiger Wichtigkeit ist. *Wt.*

G. Denigès. Über neue Klassen von organischen Quecksilberverbindungen und über ihre Anwendung[1]). — Verfasser hat seine Untersuchungen[2]) über neue Klassen von *organischen Quecksilberverbindungen* und ihre Anwendung im Zusammenhange veröffentlicht. *Wt.*

Eiweißstoffe.

Arthur Wichmann. Über die Kristallformen der Albumine[3]). — Der Habitus der Kristalle des Eieralbumins, sowie des Lactalbumins ist derselbe wie beim Serumalbumin. Der einzige Unterschied besteht darin, daß bisher größere Kristalle und gewisse Kombinationen der Formen bei beiden ersteren nicht erhalten wurden. Die optischen Eigenschaften stimmen bei allen drei Albuminen ebenso wie die chemischen Reaktionen überein. Die verschiedenen Fraktionen angehörenden Serumalbumine sind als einheitliche Körper aufzufassen, deren Gestalten von denselben Grundformen abzuleiten sind. Bewirkt man aus einer Lösung von Serumalbumin und Ovalbumin durch Ammoniumsulfatzusatz Kristallisation, so scheiden sich kleine, völlig gleichartig gestaltete Kristalle aus, dasselbe tritt bei einer Lösung ein, die alle drei Albumine enthält. Demnach sind die verschiedenen kristallisierbaren Albumine, wenn nicht identisch, so doch isomorph. Die kristallinische, in Wasser lösliche Modifikation der Albumine, α-Albumin, geht beim Erwärmen in der Mutterlauge oder durch Behandeln mit Alkohol in die Modifikation β-Albumin über, welche amorph und in Wasser unlöslich ist. α-Albumin ist monotrop, β-Albumin enantiotrop. *Ld.*

A. Wynter Blyth. Das ultraviolette Absorptionsspektrum von Eiweißkörpern in Beziehung auf das Tyrosin[4]). — Ovalbumin, Serumalbumin, Caseïn, Pflanzencaseïn und Wittes Pepton gaben nur einen Absorptionsstreifen, desgleichen das Tyrosin; wahrscheinlich wird dieser Absorptionsstreifen der Eiweißkörper durch die Tyrosingruppe bedingt. *Ld.*

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] 18, 382—432. — [2]) Compt. rend. 126, 1043—1045, 1145—1148, 1277—1279, 1868—1871; 127, 963—965; 128, 429—431, 680—682; Bull. soc. chim. [3] 19, 384—387, 494—497, 751—754, 754—756; 21, 241—247; JB. f. 1898, S. 857, 920, 1272, 1273. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 27, 575—593. — [4]) Chem. Soc. J. 75, 1162—1166.

Wilhelm Vaubel. Über die Molekulargröße der Eiweißkörper [1]). — Nach einer Kritik der zur Bestimmung des Molekulargewichtes der Eiweißkörper verwendeten Methoden stellt Vaubel alle jene Werte zusammen, welche für die sichersten angesehen werden können. Es wurden erhalten: für das *Oxyhämoglobin* 16730, 16513, 15000, für das *Globin* 16086, 15870, 15000, für *Serumalbumin* (krist.) 5100, 5135, 4572, für Muskeleiweiß 4572, 5135, für Conglutin und andere Pflanzeneiweißkörper 5634, 5500, 8848, 5257, 6200, 6690, 5050, für Eiereiweiß 4618, 4836, 4618, 5000, 5400, 5170, 6400, 6542, für Caseïn 6542, 6500. Es sind also immerhin übereinstimmende Resultate erzielt worden, gewisse Zahlen kehren immer wieder. Die von Bugarsky und Liebermann und von Blum und Vaubel übereinstimmend gefundenen Werte von 6400 und 6542 liegen trotz der in den betreffenden Präparaten vielleicht vorhandenen sehr geringen Verunreinigungen mit anderen Eiweißkörpern der Molekulargröße des intakten Eiweißmoleküls am nächsten; das von Hofmeister dargestellte kristallisierte Eieralbumin, sowie Harnacks aschefreies Albumin sind nicht mehr völlig intakt. *Ld.*

H. Ritthausen. Löslichkeit von Eiweißkörpern in Glycerin [2]). — Ritthausen erinnert an eine ältere, von ihm gemachte Beobachtung, daß das kristallisierte Eiweiß auf Hanf- und Ricinussamen in Glycerin löslich ist und hält dieselbe für eine weitere Stütze der Annahme, daß die Enzyme den Eiweißkörpern nahestehende Substanzen sind. *Ld.*

Walther Hausmann. Über die Verteilung des Stickstoffs im Eiweißmolekül [3]). — Für die Beurteilung der Konstitution der Eiweißkörper ist die verschiedene Bindungsweise des Stickstoffs in denselben von Wichtigkeit. Hausmann hat daher in kristallisiertem Eieralbumin, kristallisiertem Serumalbumin, Serumglobulin, Leim und Caseïn quantitativ bestimmt: 1. den Amidostickstoff, der bei Einwirkung von Säure und Alkali leicht Ammoniak gibt; 2. den Diaminostickstoff, der den durch Phosphorwolframsäure fällbaren Spaltungsprodukten angehört und 3. den Monaminostickstoff, der den Monaminosäuren angehört. Versuchsanordnung: Spaltung der Eiweißkörper mit siedender, konzentrierter Salzsäure, Abdestillieren des gebildeten Ammoniaks mit Magnesia, Fällung mit Phosphorwolframsäure und Bestimmung des Stickstoffs im Niederschlage nach Kjeldahl, endlich Be-

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 60, 55—71; Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 366. — [2]) J. pr. Chem. [2] 59, 479—480. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 27, 95—108.

stimmung des durch Magnesia nicht austreibbaren, durch Phosphorwolframsäure nicht fällbaren Stickstoffs. 100 Gew.-Tle. der untersuchten Eiweißkörper lieferten:

	Amid-stickstoff	Diamino-stickstoff	Monamino-stickstoff	Gesamt-stickstoff gefunden
Krist. Eieralbumin . .	1,28	3,20	10,17	15,00
Serumglobulin	1,41	3,95	10,81	15,83
Caseïn	2,10	1,84	11,93	15,70
Leim	0,29	6,45	11,26	—

Aus diesen Resultaten ist zu folgern, daß beim Übergange eines Eiweißkörpers in einen anderen tiefgreifende Veränderungen erfolgen müßten. Der Usus, bei Beurteilung von Stoffwechselvorgängen Eiweißarten verschiedener Herkunft gleich zu setzen ist, strenge genommen, unrichtig. Da neben den Monamino- und Diaminosäuren auch die anderen Komplexe des Eiweißmoleküls für den Organismus verschiedene Bedeutung haben, so ist es klar, daß jede weitere Aufklärung des Aufbaues der Proteïnstoffe unsere Vorstellungen über Wert und Rolle derselben als Nähr- und Baumateriel einschneidend beeinflussen muß. *Ld.*

Yandell Henderson. Zur Kenntnis des durch Säuren abspaltbaren Stickstoffs der Eiweißkörper[1]). — Durch eine Reihe von Versuchen hat sich ergeben, daß die von Hausmann[2]) als eine scharf bestimmbare und für die einzelnen Eiweißkörper sehr charakteristische Größe bezeichnete Menge des durch Säuren absprengbaren Amidstickstoffs von der Konzentration der zur Spaltung verwendeten Säuren, sowie von der Dauer ihrer Einwirkung beeinflußt wird. Da nun die Zahlen für den Amidstickstoff entgegen den Angaben Hausmanns sich abhängig von den Versuchsbedingungen erwiesen, so ist es klar, daß jede Zu- oder Abnahme des Amidstickstoffs auch die Zahl für den Diamino- oder Monaminostickstoff bezw. beide beeinflussen muß. *Ld.*

J. W. Mallet. Analytische Methoden zur Unterscheidung von Proteïnstickstoff und Amidstickstoff[3]). — Nach zahlreichen Untersuchungen erwiesen sich Dialyse, Einwirkung der salpetrigen Säure, des Kaliumpermanganats, des Natriumhypobromits, des Kupferhydroxyds, sowie des Alkohols als unbrauchbar, dagegen

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 29, 47—50. — [2]) Vergl. das vorausgehende Referat. — [3]) Chem. News 80, 117—119, 168—171, 179—182.

dürfte die Phosphorwolframsäure dem Zwecke entsprechen. Nach dem Verhalten zu dieser Säure läßt sich folgende Einteilung treffen: 1. Stoffe, die auch in konzentrierten Lösungen mit Phosphorwolframsäure keinen Niederschlag geben. 2. Stoffe, die aus konzentrierten Lösungen gefällt werden; die Niederschläge lösen sich in heißem Wasser auf, scheiden sich aber beim Abkühlen wieder aus. 3. Stoffe, welche gefällt werden und deren Niederschläge nicht merklich löslich sind. Zur ersten Gruppe gehören: Glycocoll, Alanin, Leucin, Asparaginsäure, Asparagin, Glutaminsäure, Tyrosin, Allantoin; zur zweiten Gruppe: Glutamin, Betaïn, Kreatin, Kreatinin, Hypoxanthin, Carnin, Harnstoff, Pepton; zur dritten Gruppe: Ovalbumin, Fibrin, Caseïn, Legumin, Globulin, Vitellin, Myosin, Syntonin, Hämoglobin, Albumose, Leim und Chondrin. Auf Grund dieser Einteilung beschreibt Mallet die Einzelheiten der Methode zunächst für Fleischuntersuchungen. Von jedem bei der Trennung erhaltenen Niederschlage wird eine quantitative Stickstoffbestimmung ausgeführt, die erhaltenen Werte dienen als Grundlage der Berechnung, wobei folgende Faktoren vorgeschlagen werden. Für Proteïde und verwandte Substanzen 6,25, für Fleischbasen und einfachere Amide tierischen Ursprungs in Nahrungsmitteln 3,05, für einfachere Amide und Amidosäuren pflanzlichen Ursprungs in Nahrungsmitteln 5,15, für gemischte amidische Bestandteile nicht resorbierter fester Rückstände bei Verdauungsversuchen 9,45. *Ld.*

H. W. Wiley. Trennung der Eiweißkörper von den Fleischbasen mittels Chlor und Brom [1]). — Die trockene, fein gepulverte, von Fett befreite Substanz wird mit kaltem, dann mit heißem Wasser extrahiert. Der filtrierte wässerige Auszug enthält die löslichen Eiweißstoffe, welche nach Ansäuern mit Salzsäure mit Brom gefällt werden. Wird in dem unlöslichen Teile, ferner in dem mit Brom ausgefällten Niederschlage der Stickstoff bestimmt und die Summe der beiden vom Gesamtstickstoff abgezogen, so ergibt die Differenz den Stickstoff der Fleischbasen. Mittels der Bromfällung können aus einer Flüssigkeit, aus welcher die Albumosen durch Zinksulfat abgeschieden und entfernt wurden, die Peptone ausgefällt und bestimmt werden. *Ld.*

Finkler in Bonn a. Rh. Gewinnung von Eiweißsubstanzen aus animalischen oder vegetabilischen Gemischen und Produkten. [D. R.-P. Nr. 103538] [2]). — Anstatt nach Patent Nr. 93042 kann man *Eiweißsubstanzen* aus animalischen oder vegetabilischen

[1]) Chem. News 80, 88—89. — [2]) Patentbl. 20, 564.

Gemischen und Produkten auch gewinnen durch Oxydation mit chlorsauren Salzen bei Gegenwart einer Säure oder durch Reduktion mit phosphoriger Säure oder Zersetzung bezw. Löslichmachung der Nebenbestandteile durch Phosphorsäure in der Hitze. *Sd.*

Georg Döllner in Rixdorf bei Berlin. Verfahren zur Herstellung neutraler Verbindungen der Alkalien mit Eiweiß mittels Alkalibicarbonaten und eventuell in Gegenwart freier Kohlensäure. [D. R.-P. Nr. 100977][1]). — Das gefällte, noch feuchte *Eiweiß* wird mit Alkalibicarbonat zweckmäßig in einer Kohlensäureatmosphäre bis zur glasigen Quellung bezw. zähen Dickflüssigkeit mit oder ohne Erwärmen behandelt und hierauf getrocknet. *Sd.*

Anilinölfabrik A. Wülfing in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Eisen-Eiweißpräparaten. [D. R.-P. Nr. 101463][2]). — Ähnliche *Eisen-Eiweißpräparate* wie nach Patent Nr. 98387[3]) erhält man, wenn man statt der Monosulfosäuren des Nitrosonaphtols die Di- und Trisulfosäuren oder Nitrosooxycarbonsäuren, sowie Dinitroresorcin verwendet. Andererseits kann auch das Albumin durch andere Eiweißkörper ersetzt werden. Das Verhalten gegen Schwefelwasserstoff ist dasselbe, wie das der nach dem erwähnten Hauptpatente hergestellten Präparate. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von leicht löslichen Silberverbindungen der Proteïnstoffe. [D. R.-P. Nr. 105866][4]). — Behandelt man die Niederschläge von Silbersalzen mit Proteïnstoffen (Eieralbumin, Serumalbumin, Pflanzenalbumin, Albumosen, Peptonen u. s. w.) oder die durch Schütteln von Lösungen von Proteïnstoffen mit frisch gefälltem, feuchtem Silberoxyd erhaltenen unlöslichen Silberverbindungen mit einer Albumoselösung und dampft die so erhaltene Lösung im Vakuum zur Trockne ein oder fällt mit Alkohol, so erhält man in Wasser leicht lösliche *Silberverbindungen der Proteïnstoffe*, die das Silber so fest gebunden enthalten, daß dasselbe selbst durch Salzsäure nicht abgespalten wird. Die neuen Produkte sollen ihrer baktericiden Wirkung wegen therapeutische Verwendung finden. *Sd.*

Chemische Fabrik Pfersee in Augsburg, Dr. von Rad in Augsburg. Verfahren zur Darstellung von Verbindungen der Albumine mit Schwermetallen, wie z. B. Quecksilber, Silber und Eisen. [D. R.-P. Nr. 103580][5]). — Albumin aus Milch, Blut, Eiern

[1]) Patentbl. 20, 72. — [2]) Daselbst, S. 168. — [3]) Vergl. JB. f. 1898, S. 2648. — [4]) Patentbl. 20, 959. — [5]) Daselbst, S. 519.

oder Pflanzen wird nach Patent Nr. 100874[1]) in Alkohol oder einem anderen indifferenten Suspensionsmittel (Aceton, konzentrierte Kochsalz- oder Magnesiumchloridlösung u. s. w.) suspendiert und mit einer konzentrierten wässerigen oder alkoholischen Lösung des Salzes eines Schwermetalles mehrere Stunden gekocht. Die stets farblosen Quecksilberverbindungen, gelbbraunen Eisenverbindungen und dunkelbraunen Silberverbindungen sind in Wasser fast unlöslich, leicht löslich auf Zusatz einer geringen Menge Alkali und fallen aus dieser Lösung auf Zusatz von Säure aus. Die neuen *Metallalbuminate* sollen zu medizinischen Zwecken Verwendung finden. Nach einem weiteren Patent derselben Firma „Verfahren zur Darstellung von Verbindungen des Caseïns [D. R.-P. Nr. 104496][2])" wird freies, in Alkohol suspendiertes Caseïn mit einer wässerigen oder alkoholischen Lösung einer Arsenhalogenverbindung mehrere Stunden gekocht. Statt des Alkohols kann man auch ein anderes indifferentes Suspensionsmittel wie Aceton oder konzentrierte Salzlösung in Anwendung bringen. Die neuen Körper werden aus ihrer Lösung in Wasser oder verdünnten Alkalien durch Säuren gefällt. Die *Arsencaseïnate* sollen medizinischen Zwecken dienen. *Sd.*

Charles Lepierre. Wirkung des Formaldehyds auf die Eiweißkörper. Rückverwandlung der Peptone und Albumosen in eiweißähnliche Stoffe[3]). — Formaldehyd wirkt auf Eiweißkörper, sowie auf viele andere stickstoffhaltige organische Verbindungen kondensierend und wasserentziehend unter Anlagerung von CH_2-Gruppen. Protalbumosen, sowie Deuteroalbumosen werden durch Formaldehyd wasserunlöslich gemacht, die letzteren werden dabei zum Teil in Protalbumosen umgewandelt; Peptone werden durch Formaldehyd in Deuteroalbumosen übergeführt. *Ld.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung neuer, in Wasser löslicher, beim Kochen gelöst bleibender Eiweißverbindungen. [D. R.-P. Nr. 102455][4]). — Absolut säurefreier Formaldehyd wird mit dem Eiweiß vermischt und einige Zeit stehen gelassen. Die Lösung wird dann mit Wasser verdünnt und so lange unter wiederholtem Zusatz von Wasser gekocht, bis der Formaldehyd vollständig verdampft ist. Die Lösung wird hierauf filtriert und eventuell bei nicht zu hoher Temperatur zur Trockne gebracht. Säuren fällen aus der Lösung das Eiweiß, Ammoniak und Sodalösung rufen

[1]) Vergl. diesen JB., S. 2560; Patentbl. **20**, 44. — [2]) Patentbl. **20**, 675. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **21**, 729—738; Compt. rend. **128**, 739—742. — [4]) Patentbl. **20**, 350.

keine Fällung hervor. Aceton und starker Alkohol fällen das Eiweiß in wasserlöslicher Form. Die neuen *Körper (Protogen)* sollen für medizinische Zwecke wertvoll sein. *Sd.*

Knoll u. Co. in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung schwer verdaulicher Tannin-Formaldehyd-Eiweißverbindungen. [D. R.-P. Nr. 104237][1]). — Tannin-Formaldehyd, entweder durch Vermischen von Tannin- mit Formaldehydlösungen in äquimolekularen Verhältnissen oder nach Patent Nr. 88082[2]) dargestellt, wird in alkoholischer oder alkalischer Lösung mit Lösungen von Eiweißkörpern behandelt und die erhaltenen Tannin-Formaldehyd-Eiweißverbindungen nach dem Patente Nr. 88029 weiter behandelt. Die gewonnenen Produkte sind weißlich-rötliche Pulver, die sich in Alkalien allmählich lösen, in Wasser und den üblichen Lösungsmitteln unlöslich sind und ungefähr 43 Proz. Tannin-Formaldehyd enthalten. Durch Erhitzen mit chemisch reiner Schwefelsäure werden sie, wie Tannin-Formaldehyd, erst grün und dann blau gefärbt. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Verbindungen aromatischer Aldehyde mit Proteïnsubstanzen. [D. R.-P. Nr. 105499][3]). — Eiweißkörper, wie Albumin, Pepton, Albumosen, Caseïn u. s. w. bilden mit aromatischen Aldehyden bei genügend langer Einwirkungsdauer oder in der Wärme Kondensationsprodukte. Man kann die Eiweißkörper auch mit Alkohol befeuchten und mit dem betreffenden Aldehyd im Autoklaven erhitzen. Die *Aldehyd-Proteïnverbindungen* sollen als Antiseptica verwendet werden. *Sd.*

Knoll u. Co. in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung einer fast geruch- und geschmacklosen Ichthyol-Eiweißverbindung. [D. R.-P. Nr. 100707][4]). — Man versetzt die Lösung der Ichthyol-Sulfosäure mit einer Eiweißlösung und erhitzt den entstandenen Niederschlag mit einem ätherischen Öl auf 100 bis 150° oder behandelt ihn mit Alkohol. Die erhaltene geruch- und fast geschmacklose *Ichthyol-Eiweißverbindung* soll zu therapeutischen Zwecken verwendet werden. *Sd.*

Rudolf Cohn. Über eine quantitative Eiweißspaltung durch Salzsäure[5]). (II. Mitteilung)[6]). — Durch die fortgesetzten Versuche glaubt Cohn, nachgewiesen zu haben, daß es möglich ist, die Spaltungsprodukte des Eiweißes quantitativ zu isolieren und bis

[1]) Patentbl. 20, 655. — [2]) Daselbst 17, 624. — [3]) Daselbst 20, 916. — [4]) Daselbst, S. 30; vergl. auch JB. f. 1898, S. 2644. — [5]) Zeitschr. physiol. Chem. 26, 395—410. — [6]) Vergl. JB. f. 1896, S. 1972; f. 1898, S. 2652.

auf einen minimalen Rest kristallisiert zu erhalten. Das gegenseitige quantitative Verhältnis der Spaltungsprodukte anzugeben, ist noch nicht möglich, weil bei der Feststellung geeigneter Methoden nicht ganz ohne Verlust gearbeitet werden konnte. Die aus dem Caseïn abspaltbare Leucinmenge wird schätzungsweise zu 40 bis 50 Proz. angegeben, von Tyrosin wurden über 3,5 Proz. erhalten, von basischen Bestandteilen nur sehr geringe Mengen; über die Quantität der Glutaminsäure wird eine bestimmte Angabe nicht gemacht. Es wurde noch ein Spaltungsversuch mit Hornsubstanz ausgeführt, dabei wurden Schwefelwasserstoff, ein flüchtiger, Jodoform gebender Körper, wenig Oxalsäure beobachtet, im übrigen waren die Verhältnisse ähnlich, wie beim Caseïn. *Ld.*

Th. Bokorny. Notiz über die Zersetzung von Eiweißstoffen durch Säuren [1]). — Durch zweistündiges Kochen von koaguliertem Hühnereiweiß mit 4 proz. Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure werden ziemlich beträchtliche Mengen von Pepton gebildet, durch Oxalsäure entsteht gar kein Pepton, durch Essigsäure nur eine Spur. Diese organischen Säuren scheinen also eine langsamere chemische Wirkung auf Eiweiß auszuüben, als die sogenannten anorganischen Säuren, vielleicht hängt dies von der Stärke der Säuren ab. *Ld.*

Fr. Kutscher. Der Nachweis der Glutaminsäure unter den durch starke Schwefelsäure erzielten Spaltungsprodukten des tierischen Eiweiß [2]). — Kutscher hat unter den Spaltungsprodukten des Caseïns Glutaminsäure nachgewiesen; er faßt die Resultate der bezüglichen Arbeit folgendermaßen zusammen: 1. Entgegen der bisherigen Ansicht bildet sich auch aus tierischen Eiweißkörpern bei der Spaltung durch Schwefelsäure Glutaminsäure, jedoch niemals in so großer Menge, daß freie Glutaminsäure sich abscheiden kann. 2. Die bei Spaltung der tierischen Eiweißkörper durch starke Schwefelsäure zu erzielende Ausbeute an Glutaminsäure gegenüber der durch Salzsäurespaltung gewinnbaren ist nur eine geringe. *Ld.*

E. Zuntz. Über den quantitativen Verlauf der peptischen Eiweißspaltung [3]). — Mit Hilfe der Zinksulfatmethode wurde die Verteilung des Eiweißstickstoffs auf die einzelnen Spaltungsprodukte bei der Pepsinverdauung der Eiweißkörper bestimmt; zu den Versuchen diente kristallisiertes Serumalbumin, Caseïn, kristallisiertes Eieralbumin und Serumglobulin, die Versuche mit

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 1099—1100. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 28, 123—131. — [3]) Daselbst, S. 132—173.

den beiden erstgenannten Eiweißkörpern wurden quantitativ, die mit den beiden letztgenannten qualitativ durchgeführt. Auf Grund der erhaltenen Resultate gelangt Zuntz zu Schlußbemerkungen, aus denen folgendes hervorgehoben sei. Die durch Salzfällung unterscheidbaren Produkte der Pepsinverdauung verhalten sich auch bezüglich ihres Auftretens und weiteren Schicksales verschieden. Für jede Fraktion ist der Zeitpunkt ihres Entstehens, Verschwindens und Maximums ein anderer und für die verschiedenen Eiweißstoffe ergeben sich merkliche, möglicherweise charakteristische Verschiedenheiten. Die einzelnen Deuteroalbumosen sind demnach Komplexe, die nicht nur von der Proto- und Heteroalbumose und voneinander verschieden sind, sondern auch durch ihr quantitatives und zeitliches Auftreten in den einzelnen Verdauungsphasen individuell charakterisiert sind. Die im ersten Maximum vorhandene B-Albumose kann als direkt aus Eiweiß und Acidalbumin hervorgegangen betrachtet werden, während die B-Albumose des zweiten, viel später auftretenden Maximums aus primären Albumosen hervorgegangen sein muß; wahrscheinlich entspricht dem verschiedenen Ursprunge verschiedene chemische Beschaffenheit. Das Auftreten von Acidalbumin war stets von der Bildung von Albumosen begleitet, dies berechtigt zu der Annahme, daß bei der Pepsinverdauung Acidalbumin durch Albumosenabspaltung erfolgt. Werden die direkt aus dem unveränderten Eiweiß und dem Acidalbumin hervorgehenden Produkte als primäre bezeichnet, so gehört auch ein Teil der Deuteroalbumosen zu den primären Produkten. Dagegen kann über die sekundäre Natur der Deuteroalbumose C und der Peptone kein Zweifel obwalten. Überraschend ist der Befund, daß bald nach Beginn der Verdauung ein erheblicher Teil des Eiweißstickstoffs in Form von die Biuretreaktion nicht mehr gebenden Körpern abgespalten wird noch vor Bildung der Deuteroalbumose C und der Peptone; möglicherweise handelt es sich hier um eine primäre Abspaltung aus dem intakten Eiweiß oder Acidalbumin. Allem Anschein nach stellen diese noch unbekannten Produkte die Hauptmasse der bei intensiver Pepsinverdauung gebildeten Endprodukte dar. Neben Peptonen, Albumose C und den die Biuretreaktion nicht mehr gebenden Körpern blieb beim Caseïn noch ein wenig von einer Substanz vom Verhalten der Proto- oder Heteroalbumose, beim Eieralbumin eine gewisse Menge von Deuteroalbumose in der Verdauungslösung zurück; ob diese Endprodukte sind, muß anderweitig entschieden werden. Beim Verdauungsprozeß wird ein Teil des Stickstoffs vom Eiweißmolekül

als Ammoniak abgespalten, dieser Teil steigt beim Serumalbumin allmählich zu einem Maximum an und bleibt dann unverändert; dieses Maximum entspricht ungefähr einem Drittel des im Serumalbumin enthaltenen Amidstickstoffs; bei der Verdauung des Caseïns ist die absolute Menge dieses Stickstoffs noch größer. Aus der ganzen Untersuchung geht herver, daß die Vorstellung, welche man sich bisher von der peptischen Eiweißspaltung gebildet hatte, eine viel zu einfache war. *Ld.*

E. Zuntz. Die fraktionierte Abweichung der peptischen Verdauungsprodukte mittels Zinksulfat[1]). — E. P. Pick[2]) hat durch fraktionierte Fällung mit Ammoniumsulfat die in dem käuflichen Wittepepton enthaltenen Albumosen getrennt; nach den Versuchen von Zuntz gelangt man auch durch fraktionierte Fällung mit Zinksulfat zum Ziele. In beiden Fällen erhält man große Ausbeute an primären Albumosen und an Deuteroalbumosen B, weniger von Deuteroalbumosen A β und sehr wenig von Deuteroalbumose C. Mit Zinksulfat läßt sich noch eine weitere Fraktion, die Deuteroalbumose αA isolieren. Mit Hilfe von Zinksulfat gelingt es, aus dem Gemenge der peptischen Verdauungsprodukte des kristallisierten Eier- und Serumalbumins, des Serumglobulins und des Caseïns vier Fraktionen zu trennen wie mit Ammoniumsulfat. *Ld.*

D. Lawrow. Zur Kenntnis des Chemismus der peptischen und tryptischen Verdauung der Eiweißkörper[3]). — Schon bei schwacher peptischer Verdauung entstehen Substanzen, die durch Ammoniumsulfat nicht mehr aussalzbar sind und einige Farbreaktionen der Eiweißkörper nicht zeigen. Bei langdauernder, intensiver Verdauung entstehen ätherlösliche Substanzen, denen die Biuretreaktion fehlt, ferner Kühnes *Amphopepton*, dann Körper, welche von den Farbreaktionen nur die Biuretreaktion zeigen, solche, die auch diese nicht, aber die Alkaloidfällungsreaktionen zeigen, endlich kristallinische Spaltungsprodukte. Die Produkte der tryptischen Verdauung, welche durch Phosphorwolframsäure fällbar, durch Ammoniumsulfat nicht fällbar sind, enthalten Substanzen, welche die Biuretreaktion nicht mehr zeigen. Durch energische Trypsinwirkung können die Proteïnkörper völlig zersetzt werden. Die Produkte der peptischen und tryptischen Verdauung, welche durch Ammoniumsulfat nicht gefällt werden, bleiben auf Zusatz von Labferment unverändert. Das Pepton von

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 27, 219—249. — [2]) JB. f. 1898, S. 2633. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 26, 513—523.

A. Danilewsky wird beim Trocknen, besonders über 100°, leicht dehydratiert. Die mit Ammoniumsulfat unfällbaren Verdauungsprodukte der echten Eiweißkörper werden weder durch Labferment, noch durch Trocknen in echte Eiweißkörper verwandelt, sie zeigen auch nicht alle Farbreaktionen dieser, man muß sie daher als Zersetzungsprodukte der Eiweißkörper betrachten. Das Pepton von A. Danilewsky ist das äußerste Glied in der Kette der durch die proteolytischen Fermente zu erhaltenden Abbauprodukte der Eiweißkörper, dem alle Farbreaktionen zukommen und das sich durch Labferment oder Trocknen wieder in einen echten Eiweißkörper überführen läßt. *Ld.*

Felix Reach. Quantitative Untersuchungen über das Tyrosin als Spaltungsprodukt der Eiweißkörper[1]). — Bei der tryptischen Verdauung lieferten: Blutfibrin 1,19, 3,82, 2,88, 1,94 Proz.; koaguliertes Eiereiweiß 0,26, 0,58, 0,12 Proz.; koaguliertes Eiweiß des Fleisches 1,06, 1,12 Proz.; Fleischfibrin 1,37 Proz.; Caseïn 4,55 Proz. *Tyrosin.* *Ld.*

E. Salkowski. Zur Frage über den Einfluß der Kohlenhydrate auf die Eiweißfäulnis[2]). — Durch einen Versuch wird festgestellt, daß Blut keine Fäulniszersetzung erfährt, wenn es mit Rohrzucker gesättigt ist; in der Mischung hatten sich nur Schimmelpilze angesiedelt, die aus dem Zucker Alkohol, Essigsäure und Essigäther bilden. *Ld.*

E. Salkowski. Über die Bildung von Skatolessigsäure bei der Eiweißfäulnis[3]). — Unter den Produkten der Eiweißfäulnis wurde eine nicht ganz unbeträchtliche Menge von *Skatolessigsäure* sichergestellt; aus den bezüglichen Versuchen geht hervor, daß dieselbe nicht ausschließlich das Produkt anaërober Bakterien ist. *Ld.*

Ernst Friedmann. Über die Bindungsweise des Stickstoffs in den primären Albumosen[4]). — Friedmann bestimmte in der nach Kühne dargestellten *Protoalbumose* und *Heteroalbumose* den locker gebundenen Stickstoff, ferner den Basenstickstoff und den Säurestickstoff. Die Protoalbumose scheint mehr locker gebundenen Stickstoff zu enthalten als die Heteroalbumose. Die Heteroalbumose scheint reicher an Basenstickstoff als die Protoalbumose und dementsprechend ärmer an Säurestickstoff zu sein. *Ld.*

---

[1]) Virchows Arch. **158**, 288—296; Ref. Chem. Centr. **70**, II, 1030. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. **27**, 316—319. — [3]) Daselbst, S. 302—305. — [4]) Daselbst **29**, 51—58.

Jean Effront. Löslichkeit der Proteosen und Peptone in Alkohol [1]). — Durch Versuche über die Trennung von Proteosen und Peptonen durch Alkohol wurde ermittelt, daß die Löslichkeit der Proteosen von der Reaktion des Lösungsmittels abhängt. *Ld.*

M. Klimmer. Über Lilienfelds Peptonsynthese [2]). — Das nach dem Verfahren von Lilienfeld [3]) aus Phenol und Glycocoll dargestellte und von diesem für Pepton gehaltene Kondensationsprodukt hat mit dem Leimpepton, sowie mit den Eiweißpeptonen nichts gemein, denn nach Klimmers Untersuchung zeigt dasselbe die Biuretreaktion nicht und wird durch Kochen mit Schwefelsäure oder Salzsäure leicht in Phenol und Glycocoll gespalten. *Ld.*

R. Neumeister. Zu Professor E. Salkowskis Untersuchungen über die Einwirkung des überhitzten Wassers auf Eiweiß [4]). — Salkowski [5]) hat ein Gemisch von *Atmidalbumin* und *Atmidalbumose* im Verhalten gegen gewisse Reagenzien geprüft. Im Verhalten gegen Salpetersäure hat Salkowski die Atmidalbumose mit dem Atmidalbumin verwechselt. Neumeister hat nicht, wie Salkowski angibt, gesagt, daß Atmidalbumose und Atmidalbumin die Millonsche Reaktion überhaupt nicht geben, sondern, daß der Niederschlag erst nach längerem Kochen dunkelrot wird, während die Flüssigkeit farblos bleibt. Wenn Salkowski eine sehr schöne Rotfärbung erhält, so ist vielleicht die Gegenwart von Tyrosin die Ursache. Daß Salkowski wenig Atmidalbumin erhalten hat, obwohl er nur auf 133° erhitzte, liegt wohl an der achtstündigen Dauer des Erhitzens, Neumeister hat nur eine halbe Stunde auf 150 bis 160° erhitzt. *Ld.*

E. Salkowski. Über die Einwirkung überhitzten Wasserdampfes auf Eiweiß, zugleich Erwiderung an R. Neumeister [6]). — Salkowski hat die von Neumeister kritisierten Versuche vier Jahre vor der Publikation Neumeisters angestellt und deshalb die Reaktionen eines Gemenges von *Atmidalbumin* und *Atmidalbumose* beschrieben, übrigens haben die untersuchten Lösungen nur sehr wenig Atmidalbumin enthalten. Atmidalbumose und Atmidalbumin sind Gemenge. Bei Besprechung der Reaktion mit Salpetersäure seien allerdings Atmidalbumin und Atmidalbumose verwechselt worden. Die Reaktion nach Millon fällt nicht immer

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 676—680. — [2]) J. pr. Chem. [2] 60, 280—285; Pflügers Arch. 77, 210—214. — [3]) D. R.-P. Nr. 112975; vergl. auch JB. f. 1894, S. 2312 ff. — [4]) Zeitschr. Biol. 36, 420—424; Ref. Chem. Centr. 70, I. 749. — [5]) JB. f. 1897, S. 2761. — [6]) Zeitschr. Biol. 37, 404—416; Ref. Chem. Centr. 70, I, 749—750.

im einzelnen ganz gleichmäßig aus. Salkowski ist nicht der Meinung, daß achtstündiges Erhitzen mit Wasser auf 133° eingreifender wirke als einstündiges auf 150 bis 160°, und daß er deshalb so wenig Atmidalbumin erhielt. Die Zusammensetzung zeigt, daß das Atmidalbumin weiter abgebaut ist, als Salkowskis Präparat. Neumeister hat nicht bewiesen, daß aus dem Atmidalbumin die Atmidalbumose entsteht. Wahrscheinlich sind die bei der Hydratation erhaltenen Produkte Ammoniumsalze, da im Schlösingschen Apparate nicht unbeträchtliche Ammoniakmengen nachgewiesen wurden. *Ld.*

M. Siegfried. Über Antipepton. (I. Mitteilung)[1]. — Kutscher[2]) gibt an, daß nach Kühnes und Balkes Vorschrift dargestellte Antipeptonpräparate Gemische heterogener Körper sind, die Amidosäuren und Basen enthalten; dieses Ergebnis erklärt Siegfried damit, daß Kutschers Präparat stark mit Amidosäuren und Basen verunreinigt war. Er hat nun Versuche zur Darstellung eines *Antipeptons* von konstanter Zusammensetzung durch Reinigung des Rohantipeptons mit Alkohol, sowie andererseits durch Fällen von Eisenverbindungen in ammoniumsulfatgesättigten Lösungen unternommen und ist dabei zu dem Resultate gelangt, daß bei der tryptischen Verdauung aus dem Eiweiß ein Antipepton entsteht, welches durch Ammoniumsulfat nicht aussalzbar ist, eine starke Biuretreaktion, nicht die Millonsche gibt und schwefelfrei ist. Wahrscheinlich hat das Antipepton den ausgeprägten Charakter einer Säure von derselben oder sehr ähnlichen Zusammensetzung wie die Fleischsäure. *Ld.*

Fr. Kutscher. Über das Antipepton. (Mitteilung III)[3]. — Aus dem nach Balke[4]) dargestellten *Antipepton* hat Kutscher nun auch noch Lysin, ein optisch aktives Arginin, Asparaginsäure und Glutaminsäure abgeschieden. Er widerlegt die Einwendungen Siegfrieds[5]) und gelangt zu folgenden Schlußsätzen: Durch energische, lang dauernde Trypsinverdauung läßt sich eine Reihe Eiweißkörper bis auf Spuren spalten; die Spaltung verläuft wahrscheinlich ähnlich der durch starke Schwefelsäure bewirkten. Als Endprodukte treten dieselben Körper auf, wie bei der Spaltung durch starke Schwefelsäure, die Peptone bilden nur Zwischenstufen. Kutscher bestreitet das Auftreten von Durchgangsprodukten peptonartigen Charakters bei der tryptischen Ver-

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. **27**, 335—347. — [2]) Daselbst **25**, 195 und **26**, 110; vergl. JB. f. 1898, S. 2637. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. **28**, 88—97; vergl. JB. f. 1898, S. 2637. — [4]) JB. f. 1896, S. 1989. — [5]) Siehe das vorausgehende Referat.

dauung nicht, weist jedoch die Versuche, solche Durchgangsprodukte als Antipepton in die Literatur einzuführen, zurück, weil dieselben der Theorie Kühnes, nach der das Antipepton das einzige Endprodukt der tryptischen Verdauung der Antigruppe ist, direkt entgegenlaufen und nur dazu dienen, den wahren Tatbestand zu verdunkeln. *Ld.*

Pharmazeutisches Institut Ludwig Wilhelm Gans in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von mit Chlor substituierten Eiweißderivaten. [D. R.-P. Nr. 104103][1]. — *Chlorsubstituierte Eiweißkörper* (Albumine, Albuminate, Albumosen, Peptone, Albuminoide) geben bei der Spaltung mit Säuren chlorreichere Derivate, welche durch Behandeln mit Lauge, Alkohol und Äther gereinigt werden können. Die neuen Körper sollen in der Medizin Verwendung finden. *Sd.*

D. Kurajeff. Zur Kenntnis der Bromproteïnchrome[2]. — Bei Bromeinwirkung auf von Albumosen durch Aussalzen befreite tryptische Verdauungslösung erhält man Bromverbindungen von nicht weniger als 24 Proz. Bromgehalt. Die aus albumosefreier Flüssigkeit gefällten Bromprodukte enthielten nur 0,9 bis 1,27 Proz. Schwefel, welcher wahrscheinlich einer Beimengung angehört. Durch die Bromfällung entstehen mehrere Verbindungen, und zwar nach Kurajeff mindestens drei, nämlich: eine blauviolette mit sehr hohem Bromgehalt, eine in Alkohol mit roter Farbe lösliche, welche etwa 27 Proz. Brom enthält, und eine in Alkohol mit brauner Farbe lösliche. Die blauviolette und die rote Verbindung fallen beim Bromzusatz zuerst nebeneinander, bei fraktionierter Bromeinwirkung können sie daher von dem später ausfallenden schwarzen Körper getrennt erhalten werden, möglicherweise oxydiert das Brom das Chromogen der roten Verbindung und liefert dadurch das schwarze Produkt. Durch einen besonderen Verdauungsversuch mit Fibrin wird die Annahme nahegelegt, daß die chromogene Gruppe des Eiweißmoleküls sich bereits im Stadium der Albumosenbildung, und zwar vor Bildung der sekundären Albumose B abspaltet. *Ld.*

Wilhelm Vaubel. Über Halogeneiweißkörper[3]. — In einem auf der Düsseldorfer Naturforscherversammlung gehaltenen Vortrage bespricht Vaubel wichtige Arbeiten aus den letzten Jahren über die Konstitution der Eiweißkörper und stellt zum Schluß die Ergebnisse seiner und Blums[4] Arbeiten zusammen. Unter

---

[1] Patentbl. 20, 648. — [2] Zeitschr. physiol. Chem. **26**, 501–512. — [3] Chemikerzeit. **23**, 82—84. — [4] Vergl. JB. f. 1898, S. 2641.

anderem wird den von K. Dieterich[1]) bestimmten Jodabsorptionszahlen der Eiweißkörper eine ganz beschränkte Bedeutung zuerkannt, weil sie auf der falschen Annahme beruhen, daß bei Einwirkung von Jod auf eine wässerige Lösung bezw. Suspension der Eiweißkörper eine maximale Substitution stattfinde. *Ld.*

Karl Dieterich. Die Jodabsorption des Hühnereiweiß[2]). — Auf die Einwendung von Vaubel[3]) erwidert Dieterich, daß die nach seinem Verfahren ermittelte Jodzahl des Hühnereiweiß für die analytische und technische Untersuchung ebenso brauchbar sei, wie die Jodzahlen der Fette und Harze. *Ld.*

F. Blum. Über die Jodzahl der Eiweißkörper[4]). — Als *Jodzahl der Eiweißkörper* bezeichnet Blum den mittels der Blum-Vaubelschen Methode erreichbaren intramolekularen Jodgehalt. Nach dieser Methode wird der Eiweißkörper in einer Lösung von Natriumhydrocarbonat mit Jodjodkalium bei 40 bis 50° behandelt, bis freies Jod dauernd vorhanden ist. Das Produkt wird durch Waschen, Lösen in Lauge, Fällen mit Essigsäure und Auskochen mit Wasser gereinigt. Nach diesem Verfahren wurden folgende Jodzahlen gefunden: Serumglobulin aus Ochsenblutserum 8,45, Serumglobulin aus pleuritischem Exsudat 8,99, Serumalbumin aus Ochsenblut 11,02, Serumalbumin aus pleuritischem Exsudat 10,5, Muskelalbumin 10,37, Thyreotoxalbumin nach verschiedener Darstellungsart 6, 6,6, 5,85, Ovalbumin 7,1, Nucleïn aus Hefe 6,9, Caseïn 7 bis 7,5, Nucleohiston 11,22, Nucleoproteïd der Schweinsschilddrüse 12,5. Die Jodzahl wird einen wesentlichen Faktor zur Beurteilung der Natur eines Eiweißkörpers abgeben, sie wird auch zum Studium eines Umwandlungsprozesses, z. B. bei der Verdauung, dienen können. *Ld.*

D. Kurajeff. Über Einführung von Jod in das kristallisierte Serum- und Eieralbumin[5]). — Durch Behandlung von kristallisiertem Serum- und Eieralbumin mit Jod unter verschiedenen Bedingungen wurden Produkte erhalten, welche zeigen, daß die Jodeinführung bei gut individualisierten Eiweißkörpern große Verschiedenheiten zwischen ihnen hervortreten läßt, und daß die Aufnahmefähigkeit für Halogene eine chemische Charakterisierung der einzelnen Proteïnstoffe mit gestattet. Die bisher gefundenen Werte, 9 Proz. Jod für reines Eieralbumin, 12 Proz. Jod für Serumalbumin, sind sicher nicht die am weitesten auseinander

---

[1]) JB. f. 1897, S. 1326. — [2]) Chemikerzeit. 23, 123. — [3]) Vergl. das vorausgehende Referat. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 28, 288—299. — [5]) Daselbst 26, 462—486.

liegenden. Als Formel für das Jodsubstitutionsprodukt des Serumalbumins wird $C_{450}H_{693}J_{11}N_{116}S_4O_{132}$ und das Molekulargewicht des kristallisierten Serumalbumins zu 10100 bis 10200 berechnet. Bei der Darstellung des Jodproduktes aus Eieralbumin war die Reaktion zum Schluß sauer, die entstandene Jodwasserstoffsäure dürfte die vollständige Jodierung behindert haben. *Ld.*

E. Roos. Zur Abwehr[1]). — Roos wendet sich gegen die wider ihn von Blum in seiner Abhandlung „Die Jodsubstanz der Schilddrüse und ihre physiologische Bedeutung"[2]) gerichteten Angriffe, um sich gegen dieselben zu verteidigen. *Ld.*

Ad. Oswald. Die Eiweißkörper der Schilddrüse[3]). — Die jodhaltigen Verbindungen der Schilddrüse werden aus derselben durch physiologische Kochsalzlösung vollständig extrahiert; das Jod ist in der Drüse nur in organisch gebundener Form vorhanden. Es wurden aus dem wässerigen Extrakte zwei Eiweißkörper abgeschieden, der eine ist jodhaltig, phosphorfrei, der andere jodfrei, aber phosphorhaltig. Der jodhaltige zeigt die Eigenschaften eines Globulins, er wird daher *Thyreoglobulin* genannt; aus demselben wird durch Kochen mit verdünnter Säure reichlich Kohlenhydrat abgespalten. Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

C	52,21 Proz.	J	1,66 Proz.
H	6,83 „	S	1,86 „
N	16,59 „	O	20,85 „

Der phosphorhaltige Eiweißkörper der Schilddrüse wird durch Sättigen des wässerigen Auszuges mit Ammoniumsulfat abgeschieden; er enthält eine Kohlenhydratgruppe, die anscheinend nicht aus Pentosen besteht, und Xanthinbasen, er ist somit ein Nucleoproteïd. Das jodhaltige Thyreoglobulin ist einzig und allein der Träger der spezifischen Wirksamkeit der Schilddrüse auf den Stoffwechsel. Bei der Spaltung des Thyreoglobulins durch die Pepsinverdauung wurde ein unlöslicher, dem Jodothyrin ähnlicher Körper gewonnen, der aber nur 5,27 Proz. Jod enthielt. Die Spaltung durch Trypsinverdauung, sowie durch verdünnte Säuren ergab, daß das Jod nicht an die Tyrosingruppe gebunden ist; bei der Spaltung mit verdünnter Säure wurde ein Jodothyrin mit 14,29 Proz. Jod erhalten. Durch Kochen von Jodeieralbumin mit verdünnter Säure wird ein Produkt mit ungefähr 12 Proz. Jod er-

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 26, 429—435; vergl. bezüglich der früheren Mitteilungen JB. f. 1898, S. 2719. — [2]) JB. f. 1898, S. 2720. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 27, 14—49.

halten, das aber nicht die Wirkungen des Jodothyrins zeigt. Wird Thyreoglobulin mit konzentrierter Salzsäure gespalten, so tritt der größte Teil des Jods in Jodidform auf und es lassen sich Glutaminsäure, Tyrosin, Leucin als Spaltungsprodukte nachweisen. Der im anatomischen Sinne als Schilddrüsencolloid bezeichnete Körper ist ein Gemenge von Thyreoglobulin und Nucleoproteïd und es ist nunmehr der Beweis bis zu Ende geführt, daß der von den Anatomen als Colloid bezeichnete Körper das wirksame Sekret der Schilddrüse ist. *Ld.*

F. Hoffmann-La Roche u. Co. in Basel. Verfahren zur Darstellung der wirksamen Bestandteile der Schilddrüse. [D. R.-P. Nr. 102366][1]). — Statt der Essigsäure zum Fällen der *wirksamen Bestandteile der Schilddrüse* [D. R.-P. Nr. 91001][2]) wird 10proz. Tanninlösung verwendet. Die entstandene Abscheidung wird bei 70 bis 80° filtriert, getrocknet und direkt als Heilmittel in Anwendung gebracht. *Sd.*

Pharmazeutisches Institut Ludwig Wilhelm Gans in Frankfurt a. M. Verfahren zur Gewinnung der wirksamen Schilddrüsensubstanz in ungerinnbarem Zustande. [D. R.-P. Nr. 103989][3]). — Die zerkleinerten *Schilddrüsen* werden mit sehr verdünnter Formaldehydlösung (1 : 2000) ausgelaugt, die erhaltene Lösung im Vakuum eingedampft, bis sie etwa 2 g trockenes Schilddrüseneiweiß in 100 ccm Flüssigkeit enthält. Letztere soll medizinischen Zwecken dienen. *Sd.*

G. Patein. Bestimmung der Eiweißkörper im Blutserum[4]). — Durch Ansäuern des zehnfach verdünnten *Blutserums* mit Essigsäure fällt ein Eiweißkörper aus, den Patein *Alkaliserumalbumin* nennt; 1 Liter Serum ergab 2,5 g desselben. Das Gesamteiweiß wird durch schwaches Ansäuern des verdünnten Serums, Zusatz von Natriumsulfat und Erhitzen zum Sieden, ferner durch Waschen des Coagulums mit Wasser, Alkohol und Äther bestimmt. 1 Liter Serum lieferte im Mitel 77,5 g Gesamteiweiß. Serin und Serumglobulin zusammen werden bestimmt, indem das verdünnte Serum mit Essigsäure schwach angesäuert und von der durch Absetzen geklärten Flüssigkeit eine abgegossene Portion zum Sieden erhitzt und das gewaschene Coagulum gewogen wird. Im Mittel ergab 1 Liter Serum 75 g Serin und Globulin. Das Serin wird bestimmt, indem zuerst das Alkaliserumalbumin gefällt, dann eine gemessene Menge des Filtrats mit Magnesiumsulfat gesättigt wird,

[1]) Patentbl. 20, 326. — [2]) Daselbst 18, 227. — [3]) Daselbst 20, 559. — [4]) J. Pharm. Chim. [6] 10, 244—249.

um das Globulin abzuscheiden; eine gemessene Menge des Filtrats vom Globulin wird coaguliert und das gewaschene Coagulum nach dem Trocknen gewogen. 1 Liter Serum gab im Mittel 46,3 g Serin, demnach aus der Differenz gefunden 28,7 g Globulin. Vergleicht man diese Werte mit den von Hammarsten angegebenen, so ergibt sich nur für das Globulin eine Differenz, die daher rührt, daß Hammarsten Alkaliserumalbumin und Globulin zusammen mit Magnesiumsulfat fällt. *Ld.*

S. Gruzewska. Kristallisation des Blutalbumins[1]. — Durch Abkühlen des mit Ammoniumsulfatlösung von den Globulinen befreiten Blutserums auf — 1° wird die Kristallisation des Serumalbumins begünstigt. Unter Anwendung dieser Modifikation gelang es, aus dem Blute des Meerschweinchens, der Katze, des Rindes und der Natter Kristalle von Serumalbumin zu gewinnen. *Ld.*

A. Panormoff. Die Nomenclatur der Albumine des Eiweißes[2]. — Verfasser schlägt vor, für den im Hühnereiweiß gefundenen, in $(NH_4)_2SO_4$ schwer löslichen Körper den von Hofmeister gegebenen Namen *Albumin* zu belassen, während der vom Verfasser[3] nachgewiesene zweite, leichter lösliche Körper, der sich sowohl seinem Drehungsvermögen, als auch den Eigenschaften seiner sauren Derivate nach von ersterem unterscheidet, als *Albuminin* zu bezeichnen wäre. Für die in den übrigen Vogeleiern enthaltenen, von obigen und untereinander wesentlich abweichenden Albumine leitet Verfasser die Bezeichnungen von den zoologischen Namen der einzelnen Vogelarten ab, indem er denselben die Endungen -in, -inin, -inidin beifügt, z. B. Columbin, Columbinin und, falls noch ein dritter, noch leichter löslicher Körper gefunden werden sollte, Columbinidin. *Lj.*

A. Panormoff. Die Einwirkung der verdünnten Säuren, des Alkohols und der Wärme auf Albumin[4]. — Nach den Beobachtungen des Verfassers[5] und von Worms[6] ergibt sich für die Einwirkung von verdünnten Säuren auf *Albumin* folgendes. Die Dialyse desselben in 0,05- bis 0,5 proz. Lösungen von HCl, HBr, H_3PO_4, $H_4P_2O_7$ und HPO_3 liefert mit der letzten Säure einen Niederschlag; mit den übrigen Säuren entstehen Lösungen, die verschiedenes optisches Drehungsvermögen zeigen. Durch Erwärmen auf 100° wird letzteres noch vergrößert. Die Analyse der vor und nach dem Erwärmen erhaltenen Produkte ergibt eine gleiche Zusammensetzung. Die

[1]) Compt. rend. 128, 1535—1537. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31. 555—556. — [3]) Daselbst 29, 30; vergl. JB. f. 1898, S. 2645. — [4]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 556—560. — [5]) Daselbst 28, 614. — [6]) Broschüre Kasan 1899; vergl. auch JB. f. 1898, S. 2646.

Änderung des Drehungsvermögens muß somit durch Poly- oder Depolymerisation bedingt sein. Außer dem Drehungsvermögen ändert sich auch die Löslichkeit und ferner kann aus der in der Kälte entstandenen Verbindung das Ausgangsprodukt durch Reduktion regeneriert werden, während aus dem bei 100° behandelten Produkt ein amorpher Niederschlag entsteht, der jedoch dieselbe Zusammensetzung zeigt. Verfasser berechnet annähernd die Formel für Albumin zu $C_{258}H_{422}N_{63}O_{83}S$. M = 5824. Aus den Analysen der Verbindungen desselben mit Säuren ergeben sich folgende empirische Formeln: Alb. $(HCl)_5$, (Alb. $(HBr)_3$, Alb. $2H_3PO_4$, Alb. $3H_3PO_4$, Alb. $4H_3PO_4$, die letzteren je nach der Konzentration der angewandten Säure von 0,05, 0,2 und 0,5 Proz.; Alb. $3H_4P_2O_7$ und Alb. $7H_4P_2O_7$, entsprechend einer 0,2- und 0,5proz. Säure. Die beiden letzteren gehen beim Erwärmen in Alb. $4H_3PO_4$ bezw. Alb. $5H_3PO_4$ über. In Wasser dialysiertes Albumin, im Vakuum verdichtet oder bei 100° coaguliert oder durch Alkohol und Äther gefällt, ergibt nach dem Trocknen im H-Strome bei 100° in allen drei Fällen Körper von gleichem Prozentgehalt, aber verschiedenen physikalischen Eigenschaften. *Lj.*

Thomas B. Osborne. Eieralbumin[1]). — Setzt man zur Eiweißlösung statt Essigsäure die äquimolekulare Menge Salzsäure, so scheidet sich das kristallisierte *Albumin* rascher und vollständiger aus. Bei der fraktionierten Kristallisation bestanden die ersten zwei Fraktionen aus reinem einheitlichen Albumin, die letzten enthielten wahrscheinlich noch eine andere Proteïnsubstanz. Nach Osbornes Ansicht ist das reine Albumin eine Verbindung der Proteïnsubstanz mit Säure, diese letztere scheint organischer Natur zu sein. Gegen Lackmoid und Tropäolin reagiert Albumin stark alkalisch. Zur Coagulation in der Hitze scheint eine Acidität von 3 Mol. Säure nötig zu sein; gegen Phenolphtaleïn neutral reagierendes Albumin coaguliert in der Siedehitze nicht. Reines Albumin ergab folgende Werte: $[\alpha]_D = -28,72°$, C = 52,57, H = 6,94, N = 15,68, S = 1,609, O = 23,201, Asche = 0,72, Gesamt-P_2O_5 = 0,31 Proz. *Ld.*

Fr. N. Schulz. Über Oxydation von kristallisiertem Eiereiweiß mit Wasserstoffsuperoxyd[2]). — Die Ergebnisse der Untersuchung werden folgendermaßen zusammengefaßt. 1. Durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Eiereiweiß entsteht ein neuer Körper, das *Oxyproteïn*, das als Oxydationsprodukt aufzu-

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 477—485. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 29, 86—104.

fassen ist. 2. Das Oxyproteïn ist ein reines Oxydationsprodukt, ein nicht durch Abspaltung verändertes Eiweiß. 3. Die Oxyprotsulfonsäure steht auf derselben Oxydationsstufe wie das Oxyproteïn; die Unterschiede beruhen auf der abspaltenden Wirkung der Kalilauge, dies geht daraus hervor, daß der durch Alkali abspaltbare Schwefel nicht oxydiert, sondern nur so verringert ist, daß er erst durch feinere Methoden nachgewiesen werden kann. 4. Die Bildung von Pepton durch Wasserstoffsuperoxyd beruht darauf, daß dieses die hydrolysierende Wirkung von Säuren bezw. Alkalien unterstützt. 5. Das nach dem Säureverfahren hergestellte kristallisierte Eiereiweiß unterscheidet sich von dem nach Hofmeisters altem Verfahren hergestellten in seiner Zusammensetzung so, daß die Annahme einer Hydratbildung bei dem Säureverfahren nahe liegt. *Ld.*

Ferdinand Blumenthal und Paul Mayer. Über die Abspaltung von Zucker aus Albumin[1]). — Aus gereinigtem Hühnereiweiß, sowie aus dem *Albumin* des Eidotters wurde durch Kochen mit verdünnter Salzsäure eine Hexose abgespalten, von der noch zu entscheiden bleibt, ob Galactose oder Glycose vorliegt, möglicherweise werden mehrere Kohlenhydrate abgespalten. Blumenthal und Mayer sind der Ansicht, daß das Kohlenhydrat kein integrierender Bestandteil des Eiweißmoleküls ist, da nach Abspaltung der Kohlenhydratgruppe immer Reste bleiben, die als Albumine charakterisiert sind, bei erneuter Säurebehandlung aber kein Kohlenhydrat mehr liefern. *Ld.*

Paul Mayer. Über die Abspaltung von Zucker aus Eiweiß[2]). — Das aus Eidotter dargestellte und gereinigte Eiweiß wurde mit 4- bis 5proz. Salzsäure mehrere Stunden gekocht, dabei wurde ein Kohlenhydrat abgespalten, dessen Osazon bei 203° schmolz und dessen Lösung links drehte; es handelt sich um eine Hexose, und zwar wahrscheinlich um Glycose. *Ld.*

Friedrich Müller und John Seemann. Über die Abspaltung von Zucker aus Eiweiß. Bemerkungen zu dem gleichnamigen Aufsatze des Herrn Dr. Paul Mayer[3]). — Es wird dargelegt, daß der bei Diabetes aus Eiweiß gebildete Zucker nicht präformiert im Eiweißmolekül enthalten ist, sondern daß er sich aus stickstoffhaltigen Atomkomplexen durch teilweise Oxydation

---

[1]) Ber. 32, 274—278; vergl. auch diesen JB., S. 1243. — [2]) Deutsche med. Wochenschr. 25, 95—97; Ref. Chem. Centr. 70, I, 687. — [3]) Deutsche med. Wochenschr. 25, 209—211; Ref. Chem. Centr. 70, I, 1130; vergl. das vorausgehende Referat.

und Stickstoffabspaltung (z. B. der Amidogruppe) bildet, worauf schon S. Fraenkel hinwies.. Man muß dabei an jene Spaltungsprodukte denken, die von Kossel als Hexon bezeichnet worden sind, also die Hexonbasen und das Leucin. Übrigens hat Seemann schon früher als Blumenthal und Mayer aus ovomucoidfreiem Albumin eine Hexose abgespalten und mit dem Glycosamin identisch gefunden. *Ld.*

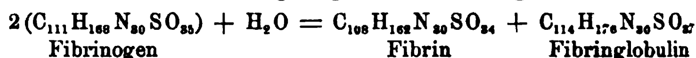
Ferdinand Blumenthal und Paul Mayer. Antwort auf vorstehende Bemerkungen[1]. — Gegen den Prioritätsanspruch von Müller und Seemann[2] erheben Blumenthal und Mayer Einspruch und bemerken, daß sie die Möglichkeit zugegeben haben, der Zucker aus *Albumin* sei nicht die Hexose selbst, sondern dessen Amidoverbindung. Ein prinzipieller Unterschied resultiere daher für die vorliegende Frage nicht, da man theoretisch von dem Hexosazon zur Hexose gelangen kann, das Osazon der Amidohexose aber identisch ist mit dem Hexosazon. *Ld.*

Emil Marcus. Über in Wasser lösliches Serumglobulin[3]. — Als charakteristische Eigenschaften der Globuline werden dermalen ihre Unlöslichkeit in Wasser und ihre Fällbarkeit durch Sättigen der Lösung mit Magnesiumsulfat oder durch Halbsättigung mit Ammoniumsulfat angeführt. Nun hat Marcus beobachtet, daß der aus dem Serum durch Halbsättigen mit Ammoniumsulfat entstandene Niederschlag nach lang dauernder Dialyse zum größeren Teile vom Wasser gelöst worden war; bei quantitativen Versuchen zeigte sich, daß nur 9 bis 25 Proz. unlöslich geblieben waren, der bei weitem größere Anteil aber vom Wasser gelöst worden war. Der im Wasser lösliche Globulinanteil des Serums zeigt alle Farbenreaktionen der Eiweißkörper, beginnt etwas früher zu coagulieren, verhält sich aber sonst wie das in Wasser unlösliche Globulin, hat das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -48$ bis $-48{,}9^0$ und dieselbe Elementarzusammensetzung wie das unlösliche Globulin. Das unterscheidende Merkmal ist einzig und allein die Löslichkeit in Wasser. Marcus beantragt, den durch Magnesiumsulfat, sowie durch Halbsättigung mit Ammoniumsulfat fällbaren Eiweißkörpern den Namen *Globulin* zu belassen, aber die Wasserunlöslichkeit nicht mehr als Charakteristikum der Globuline anzusehen, sondern einen in Wasser löslichen Teil des Serumglobulins anzuerkennen. *Ld.*

---

[1] Deutsche med. Wochenschr. 25, 211; Ref. Chem. Centr. 70, I, 1131. — [2] Vergl. das vorausgehende Referat. — [3] Zeitschr. physiol. Chem. 28, 559—575.

Olof Hammarsten. Weitere Beiträge zur Kenntnis der Fibrinbildung[1]). — Durch Verwendung einer mit besonderer Sorgfalt dargestellten, sehr kalkarmen Fibrinfermentlösung und eines sehr reinen *Fibrinogens* erhielt Hammarsten ein *Fibrin*, dessen Kalkgehalt nur 0,00705 Proz. betrug. Diese geringe Menge ist als eine unvermeidliche Verunreinigung zu betrachten. Das Fibrin ist nicht eine Kalkverbindung des Fibrinogens. Damit steht die Beobachtung, daß lösliche Kalksalze zur Blutgerinnung erforderlich sind, nicht im Widerspruche; es ist möglich, daß sie bei der Bildung des Fibrinfermentes eine Rolle spielen. Daß sie bei Transsudaten die Fibrinbildung beschleunigen, ist bekannt, besondere Versuche haben nun gelehrt, daß in reinen Lösungen von Fibrinogen und Fibrinferment kleine Mengen von Chlorcalcium gerinnungsbeschleunigend wirken, auf die Menge des Fibrins aber ohne wesentlichen Einfluß sind. Schmiedeberg[2]) stellt für die Fibrinbildung folgende Gleichung auf:



$$\underset{\text{Fibrinogen}}{2(C_{111}H_{168}N_{30}SO_{35})} + H_2O = \underset{\text{Fibrin}}{C_{108}H_{162}N_{30}SO_{34}} + \underset{\text{Fibringlobulin}}{C_{114}H_{176}N_{30}SO_{37}}$$

Danach könnten aus dem Fibrinogen nur 48 bis 49 Proz. Fibrin entstehen, Hammarsten hat aber 61 bis 94 Proz. beobachtet. Den Einwand Schmiedebergs, daß die Fibrinogenbestimmungen fehlerhaft gewesen sein können, widerlegt Hammarsten durch neue Versuche. Die Fibrinbildung verläuft demnach nicht nach Schmiedebergs Schema. Da bei der Gerinnung unter verschiedenen Bedingungen aus derselben Menge von Fibrinogen verschiedene Fibrinmengen entstehen, da im Blutserum Fibringlobulin sicher nachgewiesen ist und eine Lösung des „Fibrins concrète quire“ von Denis sich wie eine Lösung von Fibringlobulin verhält, so bleibt Hammarsten bei seiner Anschauung, daß eine Spaltung des Fibrinogens bei der Fibrinbildung nicht bewiesen ist und daß das Fibringlobulin vielleicht ein umgewandelter Rest des in Lösung gebliebenen Fibrins ist. Der Umstand, daß unter günstigen Bedingungen 80 bis 90 Proz. des Fibrinogens als Fibrin gewonnen werden, spricht sehr dafür, daß die Fibrinbildung eher ein der Hitzegerinnung der Eiweißstoffe analoger Vorgang ist, als eine hydrolytische Spaltung. Bei der Hitzegerinnung kann man an eine Umlagerung innerhalb des Moleküls denken. Die bisherigen Elementaranalysen des Fibrinogens und Fibrins scheinen ebensogut einer intramolekularen Umlagerung, wie einer hydrolytischen Spaltung das Wort zu reden; der etwas

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 28, 98—114. — [2]) JB. f. 1897, S. 2755.

abweichenden Zusammensetzung des Fibringlobulins als Beweis für eine hydrolytische Spaltung ist keine Bedeutung beizumessen. Als weiteren Grund für die Annahme einer hydrolytischen Spaltung bei der Fibrinbildung könnte man die anscheinend verwandte Caseïngerinnung mit Lab anführen, die nach der allgemeinen Ansicht eine hydrolytische Spaltung ist, aber auch diese Ansicht ist nicht hinreichend begründet; das Molkeneiweiß kann ein Rest von in Lösung gebliebenem, verändertem Caseïn sein und es ist recht wohl denkbar, daß es sich auch hier um eine intramolekulare Umwandlung des Caseïns handelt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die unbekannte Wirkungsweise der Eiweißgerinnung erzeugenden Enzyme ganz anderer Art ist, als die der hydrolytisch wirkenden Enzyme. Es soll nicht in Abrede gestellt werden, daß die Fibrinbildung möglicherweise ein Spaltungsvorgang ist, die bisher bekannten Tatsachen berechtigen aber nicht zu einer solchen Annahme. *Ld.*

L. Maillard. Über ein kristallisiertes Fibrin [1]). — In dem Antidiphtherieserum, welches von Pferden gewonnen war, wurde nach längerem Aufbewahren ein aus mikroskopisch kleinen Kristallen bestehender Bodensatz beobachtet, den Maillard nach seinem Verhalten für kristallisiertes *Fibrin* hält. *Ld.*

S. Dzierzgowski. Zur Frage „Über das kristallinische Fibrin" [2]). — Veranlaßt durch die Mitteilung von L. Maillard [3]) wurde der im Diphtherie-Heilserum sich abscheidende Niederschlag genauer untersucht. Derselbe besteht aus den Kalksalzen der höheren Fettsäuren, aus Glycerin- und Cholesterinestern dieser Fettsäuren, aus einem Körper, der, in Wasser und Salzlösungen unlöslich, vom Magen- und Pankreassaft verdaut und durch Kochen mit verdünnten Säuren gelöst wird (dieser Körper könnte das Fibrin sein); endlich aus einem Eiweißstoffe, der nach seinem Verhalten als ein Nucleïn angesehen werden kann. Das kristallinische Fibrin von Maillard kann nichts anderes als Kalksalze der Fettsäuren sein. Die Frage, ob in dem Niederschlage des Serums Fibrin vorhanden ist, betrachtet Dzierzgowski als eine offene. *Ld.*

Ernst P. Pick. Zur Kenntnis der peptischen Spaltungsprodukte des Fibrins. I. Teil [4]). — Die aus Witte-Pepton durch Fällung mit Ammoniumsulfat und schließlich mit Jod erhaltenen

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 239—241; Compt. rend. 128, 373—375. — — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 28, 65—72. — [3]) Siehe das vorausgehende Referat. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 28, 219—287.

sechs Fraktionen sollten auf ihre genaue chemische Charakteristik und auf ihren näheren genetischen Zusammenhang untersucht werden; diese Untersuchung wurde zunächst auf die primären *Albumosen* beschränkt. Da die bisher angewendeten Methoden zur Trennung der *Hetero-* und *Protoalbumose* ungenügend sind, wurde nach einer besseren Methode gesucht und eine solche in der Anwendung von Alkohol gefunden. Wird eine wässerige Lösung beider Albumosen mit dem gleichen Volumen 95 proz. Alkohol versetzt, so geht nur die Protoalbumose in Lösung, die Heteroalbumose scheidet sich aus. Die Reaktionen der beiden Albumosen ergeben, daß beide Produkte der Proto- und Heteroalbumose früherer Untersucher entsprechen, die erzielte schärfere Trennüng für die Protoalbumose verursacht das Ausbleiben mancher sonst beobachteter Reaktionen, die auf Beimengung von Heteroalbumose beruhen; so wird Protoalbumose aus salzfreier Lösung von Salpetersäure nicht oder sehr unvollständig gefällt. Die Millonsche Reaktion ist bei der Protoalbumose intensiv, bei der Heteroalbumose dürftig. Beide Albumosen zeigen die Reaktionen nach Molisch und Adamkiewicz nicht. Die angestellten Schwefelproben fielen schwach aus. Die Elementaranalysen ergaben folgende Mittelwerte:

	C	H	N	S	O	
Heteroalbumose	55,12	6,61	17,98	1,22	19,07	Proz.
Protoalbumose	55,64	6,80	17,66	1,21	18,69	„

(Die Werte für C und N sind auffallend hoch, für O niedrig.)

Der gesamte Schwefel bei der Albumose läßt sich als Schwefelmetall abspalten. Die Bindungsweise des Stickstoffs in Prozenten des Gesamtstickstoffs ist:

	Amid-N	Diamino-N	Monoamino-N
Heteroalbumose	6,45	38,93	57,40
Protoalbumose	7,14	25,42	68,17

Es besteht also ein großer Unterschied im Bau beider Albumosen. Die Spaltung mit Salzsäure ergab bei der Heteroalbumose viel Leucin, Glycocoll, kein Tyrosin, bei der Oxydation Benzoësäure; aus der Protoalbumose wurden erhalten: Tyrosin, Leucin, kein Glycocoll. Beim Schmelzen mit Ätzkali gibt die Heteroalbumose weder Indol- noch Pyridingeruch, die Protoalbumose dagegen intensiven Indolgeruch. Bei andauernder Pepsinverdauung entstehen aus der Heteroalbumose Produkte, die den Deuteroalbumosen A, B, C und dem Pepton B entsprechen. Aus der Protoalbumose entstehen Produkte, die den Deuteroalbumosen A, B entsprechen, Albumose C fehlt, ebenso Pepton A, dagegen waren andere

peptonartige Substanzen vorhanden. Selbst bei langdauernder Trypsinverdauung der Heteroalbumose finden sich unter den Produkten noch Albumosen, ferner Leucin, Tyrosin, dagegen trat mit Bromwasser keine Färbung ein und es fehlte die Reaktion auf die Kohlenhydratgruppe. Aus der Protoalbumose resultierten bei lang dauernder Trypsinverdauung Aminosäuren und Diaminosäuren; mit Bromwasser entstand ein reichlicher, gelb gefärbter Niederschlag, aber keine Violett- oder Rotfärbung. Was das zeitliche Auftreten der Proto- und Heteroalbumose bei der Fibrinverdauung anbelangt, so treten sie unter allen Verdauungsprodukten am reichlichsten und sehr bald auf; die Deuteroalbumose B tritt auch frühzeitig auf; im übrigen zerfällt das Fibrin auffallend rasch, und es tritt bald die Bildung fast aller Albumosereaktionen und der Peptone ein. — Die Ansicht, daß Proto- und Heteroalbumose ein Durchgangsstadium sind, das der Bildung der übrigen peptischen Produkte vorangehen muß, kann nicht mehr aufrecht erhalten werden; dies ergibt sich aus den von Pick gefundenen Tatsachen, welche mit den von Zuntz beobachteten in guter Übereinstimmung stehen. *Ld.*

E. Salkowski. — Über eine langsam verlaufende Eiweißspaltung [1]). — Jahrelang unter Chloroformwasser aufbewahrtes *Fibrin* war in lösliche Produkte übergegangen, unter denen coagulierbares Eiweiß, Albumosen, Pepton, Leucin und Tyrosin nachgewiesen wurden. Außerdem fand sich in der Flüssigkeit ein Körper, der Fehlingsche Flüssigkeit reduzierte und mit Hefe Kohlensäure lieferte, Alkohol konnte dagegen nicht sicher nachgewiesen werden. Salkowski ist nicht der Meinung, daß die untersuchte Flüssigkeit gärungsfähigen Zucker enthält, über die Natur der CO_2 liefernden Substanz läßt sich etwas sicheres nicht aussagen. Daß das hier wirksame Ferment aus Fäulnisbakterien stammt, ist wahrscheinlich, es ist aber nicht unbedingt nötig, dies anzunehmen; Spuren solcher Fermente könnten auch im Blute vorhanden sein und sich auf das Fibrin bei dessen Ausscheidung aus dem Blute niederschlagen. *Ld.*

Karl Storch. Beiträge zur Kenntnis der Eiweißkörper der Kuhmilch [2]). II. Mitteilung [3]). — Das *Caseïnogen* der Kuhmilch wird beim Aussalzen in zwei phosphorhaltige Substanzen gespalten, die mit *a* und *b* bezeichnet werden. Die Zusammensetzung beider

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 27, 305—316. — [2]) Monatsh. Chem. 20, 837—846. — [3]) Vergl. JB. f. 1897, S. 2768.

Substanzen ist von der des Caseïns verschieden. Die Substanz *a* ist ein Nucleoalbumin, die Substanz *b* ist ein Nucleoproteïd. *Ld.*

Carlo Besana. Die Fabrikation des Caseïns zum industriellen Gebrauche[1]). — Es wird ein Verfahren zur raschen Darstellung des *Caseïns* aus Magermilch beschrieben und auf die vielfache Verwendbarkeit der Alkaliverbindungen des Caseïns in der Industrie wegen ihrer leimähnlichen Eigenschaften hingewiesen. *Ld.*

E. Salkowski. Über das erste Produkt der Verdauung des Caseïns durch Pepsinsalzsäure[2]). — Die Pepsinverdauung des *Caseïns* verläuft in drei Stadien: 1. Übergang des Caseïns in eine Albumose, 2. Abspaltung von Paranucleïn aus dieser, 3. allmähliche Auflösung des Paranucleïns und weitere Verdauung der Albumose. Während es nicht möglich ist, das zweite und dritte Stadium scharf voneinander zu trennen, ist das Auseinanderhalten des ersten und zweiten Stadiums sehr leicht, da die Abspaltung des Paranucleïns eine gewisse Zeit erfordert und man außerdem, um ganz sicher zu sein, den Prozeß unterbrechen kann, ehe noch alles Caseïn in Albumose übergegangen ist. *Ld.*

Alexander Bernstein in Berlin. Verfahren zur Gewinnung eines aus Albumin und Caseïn bestehenden Produktes für Backzwecke. [D. R.-P. Nr. 103156][3]). — Magermilch wird auf ungefähr 95° erhitzt und hierauf eventuell unter Zusatz von Mehl das Caseïn ausgefällt, welches das schon früher geronnene Caseïn in feiner Verteilung in seine Masse einschließt. Die ausgefällte Masse wird dann durch mechanische Weiterverarbeitung in einen rahmartigen Zustand übergeführt. *Sd.*

Chemische Fabrik Pfersee-Augsburg. Dr. von Rad in Augsburg. Verfahren zur Darstellung von Verbindungen des Caseïns mit Schwermetallen, wie z. B. Quecksilber, Silber und Eisen. [D. R. P. Nr. 100874][4]). — Man erhält *Verbindungen des Caseïns mit Schwermetallen*, wenn man in Alkohol suspendiertes Caseïn mit wässerigen oder alkoholischen Lösungen des betreffenden Metallsalzes mehrere Stunden zum gelinden Kochen erhitzt. Die erhaltenen, in Wasser schwer oder unlöslichen Präparate lösen sich leicht in Alkalien und werden daraus durch Säuren wieder abgeschieden. In ihnen ist das Schwermetall durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium nicht nach-

---

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 32, 628—633. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem 27, 297—302. — [3]) Patentbl. 20, 473. — [4]) Daselbst, S. 44.

weisbar. Die Quecksilberverbindung enthält 6,9 Proz., die Silberverbindung 15,47 Proz. und die Eisenverbindung 3,54 Proz. Metallgehalt. *Sd.*

K. H. Giertz. Zur Kenntnis der Pseudonucleïne[1]). — Krawkow[2]) benutzt zur Trennung des Amyloids von den Nucleïnen Barytwasser und gibt an, daß darin Nucleïne und Pseudonucleïne unlöslich sind. Dies steht mit Hammarstens Erfahrungen in Widerspruch, und daher wurde das Verhalten der *Pseudonucleïne* studiert. Es ergab sich, daß die Pseudonucleïne aus Caseïn, aus Vitellin des Eidotters und aus Gallenschleim in Barytwasser löslich sind; sie werden aber durch das Barytwasser rasch zersetzt und die zersetzte Lösung gibt dann mit Salzsäure keine Fällung. Dadurch mag der Widerspruch erklärt werden. Die echten Nucleïne lösen sich in Barytwasser nicht auf und es kann daher das Barytwasser zur Trennung der Pseudonucleïne von den echten Nucleïnen dienen. Die von Liebermann durch Fällung von Eiweißlösungen mit Metaphosphorsäure dargestellten künstlichen Nucleïne sind den Pseudonucleïnen ähnlich, sie sind auch in Barytwasser löslich, unterscheiden sich aber von den letzteren dadurch, daß sie beim Lösen in Lauge Phosphorsäure abspalten, die im Dialysate nachgewiesen werden kann, was bei dem Pseudonucleïn aus Caseïn nicht der Fall ist. (Das künstliche Pseudonucleïn ist also eine salzartige Verbindung von Eiweiß und Metaphosphorsäure). Das Pseudonucleïn aus Caseïn enthält dagegen keine derart gebundene Metaphosphorsäure. *Ld.*

Th. Richard Krüger. Zur Kenntnis der Nucleone[3]). — Versuche mit *Muskelnucleon* und *Milchnucleon* ergaben, daß durch Aussalzen mit Kochsalz und Magnesiumsulfat beim Muskelnucleon der Nucleonstickstoff der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht wesentlich vermindert wird; dagegen tritt durch Ammoniumsulfat, ferner durch Kochsalz bei Wasserbadtemperatur bedeutende, vielleicht auf Zersetzung des Nucleons beruhende Verminderung ein. Milchnucleon ergab beim Sättigen der Lösung mit Kochsalz oder Magnesiumsulfat nur eine geringe Verminderung des Nucleonstickstoffs, beim Sättigen mit Ammoniumsulfat im Wasserbade trat keine Nucleonfällung mehr ein. Das Milchnucleon unterscheidet sich also wesentlich vom Muskelnucleon. Durch die tryptische Verdauung wird der Nucleonstickstoff stark vermindert, durch Pepsin dagegen unbedeutend. *Ld.*

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 28, 115—122. — [2]) JB. f. 1897, S. 2757. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 28, 530—534.

H. Ritthausen. Über die Eiweißkörper des Weizenklebers oder Glutens [1]). — Gegenüber Osborne und Vorhees [2]) und Morishima [3]) hält Ritthausen seine Ansicht, daß im *Weizenkleber* vier Proteïnkörper, nämlich: *Gliadin*, *Glutenfibrin*, *Mucedin* und *Glutencaseïn* vorkommen, aufrecht. *Ld.*

Balland. Über das coagulierte Gluten und die stickstoffhaltigen Bestandteile der Mehle [4]). — Die *Glutene*, wie man sie aus den Mehlen erhält, erlangen bei der Coagulation in siedendem Wasser, indem sie mehr oder weniger Wasser verlieren, einen gleichmäßigen Wassergehalt. Bei gut konservierten Mehlen von normaler Acidität beträgt der Verlust 10 bis 26 Proz., bei alten Mehlen mit größerer Acidität kaum 10 Proz. Das Gluten der ersteren hält vor der Coagulation gewöhnlich 66 bis 71, coaguliert dagegen nur 60 bis 63 Proz. Wasser zurück, bei alten Mehlen sind die Abweichungen geringer. Das coagulierte Gluten würde sich für quantitative Bestimmungen gut eignen; die Bestimmung des trockenen Glutens ist nicht frei von Fehlern; dasselbe zeigt je nach der Dauer des Auswaschens verschiedene Zusammensetzung. Das Gluten ändert sich mit dem Alter der Mehle, es verliert die Fähigkeit der Zusammenknetbarkeit und wird daher beim Waschen reichlich weggeschwemmt. Die Glutene gut gebeutelter Mehle enthalten am meisten Stickstoff, bei alten Mehlen, deren Fett mehr oder weniger umgewandelt ist, wird dieser Stickstoffgehalt noch größer. *Ld.*

Thomas Osborne und Georg Campbell. Die Proteïde der Erbse [5]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre aus anderer Quelle berichtet [6]). *Ld.*

Thomas Osborne und Georg Campbell. Die Proteïde der Linse [7]). — Die Linse enthält gleich der Erbse *Legumin*, *Vicilin*, *Legumilin* und Proteose. Durch Dialyse des wässerigen, mit Baryt neutralisierten Extraktes werden 13,72 Proz. Globulin abgeschieden. Die wässerigen Linsenextrakte geben mit Chlorcalcium und mit Calciumsulfat schwere Niederschläge, die in geringem Überschuß von Chlorcalcium oder Kochsalz löslich sind. Erbsenextrakte geben nur mit Chlorcalcium schwache Niederschläge. *Ld.*

---

[1]) J. pr. Chem. [2] **59**, 474—478. — [2]) Vergl. JB. f. 1894, S. 2363. — [3]) Vergl. JB. f. 1898, S. 2651. — [4]) Compt. rend. **129**, 312—314; J. Pharm. Chim. [6] **10**, 293—296. — [5]) Zeitschr. landw. Vers.-Wes. Österr. **2**, 160—173; Ref. Chem. Centr. **70**, I, 937—938. — [6]) JB. f. 1898, S. 2650. — [7]) Zeitschr. landw. Vers.-Wes. Österr. **2**, 450—461; Ref. Chem. Centr. **70**, II, 558; vergl. auch JB. f. 1898, S. 2650.

Em. Bourquelot und H. Hérissey. Über die Zusammensetzung des Eiweißes der Samen des Johannisbrotbaumes; Bildung von Galactose und Mannose durch Hydrolyse[1]. — Effront[2]) gibt an, daß er bei der Hydrolyse des *Albumens der Johannisbrotbaumsamen* eine neue Glycose erhielt, die er *Caroubinose* nennt; H. Marlière erhielt bei dieser Hydrolyse Dextrose, Lävulose und Galactose; Alb. van Ekenstein[3]) erhielt Mannose. Bourquelot und Hérissey haben bei der Wiederholung dieser Hydrolyse Galactose und Mannose erhalten. *Ld.*

Em. Bourquelot und H. Hérissey. Über die Zusammensetzung des Eiweißes der Samen des Johannisbrotbaumes[4]). — Die Kohlenhydrate aus dem Eiweiß der Samen des Johannisbrotbaumes bestehen aus einem Gemenge von Mannanen und Galactanen, ein großer Teil der ersteren und die Gesamtmenge der letzteren sind als Hemicellulose vorhanden, der Rest der ersteren als Mannocellulose. Die Samen des Johannisbrotbaumes sind ein geeignetes Material zur Darstellung kristallisierter Mannose. *Ld.*

U. Susuki. Über eine Proteïnverbindung des Arginins[5]). — In einigen japanischen Coniferenarten wurde ein Eiweißkörper gefunden, der beim Kochen mit verdünnter Salzsäure einen großen Teil des *Arginins* abspaltet. Wahrscheinlich ist das der locker gebundene Anteil, der sich auch während des Keimungsvorganges leicht abspaltet. *Ld.*

Arthur R. Cushny. Über das Ricinusgift[6]). — Das heftige *Gift der Ricinussamen* läßt sich nach zahlreichen Versuchen des Verfassers von den Eiweißstoffen des Samens nicht trennen und ist entweder selbst ein Eiweißkörper oder befindet sich mit dem Eiweiß in einer Verbindung, aus der es durch die gewöhnlichen Methoden nicht frei zu machen ist. — Das *Ricin* ist wahrscheinlich ein einheitlicher Körper und gehört in die Gruppe der Globuline. Die Coagulationstemperatur ist je nach den Versuchsbedingungen sehr verschieden. Mit allen Niederschlägen, besonders mit anderen Proteïden, löslichem Eiweiß und geronnenen Körpern, wird es ausgefällt und haftet den Niederschlägen fest an. Verfasser konnte einen weiteren, in Wasser leicht löslichen ungiftigen Eiweißkörper, wahrscheinlich eine Albumose, im Ricinussamen nachweisen. *Gthr.*

---

[1]) Compt. rend. 129, 228—231; J. Pharm. Chim. [6] 10, 153—160; vergl. auch diesen JB., S. 1250. — [2]) JB. f. 1897, S. 1534. — [3]) Daselbst, S. 1535. — [4]) Compt. rend. 129, 391—393; J. Pharm. Chim. [6] 10, 249—255. — [5]) Chemikerzeit. 23, 658. — [6]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 41, 439—448.

Thomas B. Osborne. Über einige bestimmte Verbindungen von Proteïnkörpern[1]). — Die bis jetzt dargestellten Proteïnkörper sind bestimmte Verbindungen einer Proteïnsubstanz mit Säure oder Gemische solcher Verbindungen. Diese Proteïnkörper reagieren gegen Phenolphtaleïn sauer, gegen Lackmus sauer oder neutral, gegen Lackmoid und Tropäolin alkalisch. *Edestin*, aus der Säureverbindung durch genaues Neutralisieren abgeschieden, ist unlöslich in Wasser, löslich in $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure, $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge und in Kochsalzlösung; die Edestinkochsalzlösung reagiert gegen Phenolphtaleïn neutral, gegen Lackmus schwach, gegen Lackmoid stark alkalisch. *Edestinmonohydrochlorid* wurde in Oktaëdern erhalten, ebenso *Edestindihydrochlorid*. Edestin bildet lösliche Verbindungen mit Salpetersäure und Essigsäure, anscheinend auch mit Schwefelsäure und Phosphorsäure. *Ld.*

Victor Kaufmann in Stuttgart. Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Verbindungen der Pflanzenglobuline mit den Schwermetallen. [D. R.-P. Nr. 101683][2]). — Verwendet man statt neutraler Globulinalkalilösungen alkalische (gegen Phenolphtaleïn), so werden dieselben durch Schwermetallsalze nicht gefällt und zeigt die Lösung nach erfolgter Einwirkung, wenn der Alkaliüberschuß nicht zu groß war, eine saure oder neutrale Reaktion. Die erhaltene Lösung wird entweder im Vakuum eingedampft oder mit viel Alkohol die wasserlöslichen Metallverbindungen gefällt. Reinere Produkte, welche für pharmazeutische Zwecke Verwendung finden sollen, erhält man durch Dialyse zunächst gegen Wasser, dann gegen Alkohol. *Sd.*

Ivar Bang. Studien über Histon[3]). — Die als *Histone* beschriebenen Körper sind so verschieden, daß es schwer hält, anzugeben, was dieselben charakterisiert. Bang hat mit Gänseoluthiston, Thymushiston, Globin und dem aus Makrelensperma dargestellten Scombron eine Untersuchung durchgeführt, welche zu folgenden Resultaten geführt hat. Die Elementaranalyse ergab zwischen den verschiedenen Gliedern der Histongruppe erhebliche Unterschiede. Bei der Pepsinverdauung verhielten sich *Scombron* und *Thymushiston* sehr verschieden. Von den qualitativen Reaktionen ist keine an und für sich für die Histongruppe charakteristisch; die Kochprobe und Salpetersäureprobe sind nicht charakteristisch, noch weniger Wert hat die Ammoniakreaktion. Die am meisten eigentümlichen Reaktionen, nämlich das Verhalten

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 486—493. — [2]) Patentbl. 20, 168. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 27, 463—486.

gegen Alkaloidreagenzien und gegen Eiweiß, sind auch nicht charakteristisch für die Histongruppe. Will man diese charakterisieren, so muß man alle fünf Reaktionen zusammennehmen. Bis auf weiteres werden die Histone dadurch definiert, daß sie in neutraler Lösung durch vorsichtigen Ammoniakzusatz gefällt werden, ebenso von Salpetersäure. Die Histone werden beim Kochen ihrer neutralen Lösung gefällt, wenn etwas Kochsalz zugegen ist, nicht aber in salzarmer Lösung. Die neutralen Lösungen der Histone werden durch die neutralen Lösungen der Alkaloidreagenzien niedergeschlagen und sie fällen Eiweiß. Als Histone kann man Gänseblut- und Thymushiston, Scombron und Globin zusammenfassen. *Ld.*

A. Fleroff. Über einen histonähnlichen Körper aus Thymus[1]). — Aus der Thymusdrüse lassen sich mit Schwefelsäure zwei basische, eiweißartige Körper ausziehen, die durch Ammoniak getrennt werden können, der eine ist *Histon*, der andere, in Ammoniak lösliche wird *Parahiston* genannt. Bei der Reinigung des Parahistons scheidet sich ein dritter, in Alkohol sehr schwer löslicher Körper ab, der Eiweiß fällt, derselbe ist noch näher zu untersuchen. *Ld.*

N. Morkowin. Ein Beitrag zur Kenntnis der Protamine[2]). — Aus dem Sperma des Seehasen (Cyclopterus lumpus) wurde ein Protamin abgeschieden, für welches der Name *Cyclopterin* vorgeschlagen wird. Dasselbe unterscheidet sich von den bekannten Protaminen durch einen geringeren Sauerstoffgehalt und dadurch, daß es die Millonsche Reaktion gibt. Die Annahme, daß das Cyclopterin eine lockere Verbindung von Protamin mit einem peptonartigen Stoffe sei, ist auf Grund angestellter Versuche nicht zulässig. *Ld.*

D. Kurajeff. Über das Protamin aus den Spermatozoen der Makrele[3]). — In den Spermatozoen ist ein Protamin enthalten, für welches der Name *Scombrin* vorgeschlagen wird. Die einfachste Formel des Scombrinsulfates ist $C_{30}H_{60}N_{16}O_6, 2\,H_2SO_4$; es unterscheidet sich von Clupeïnsulfat und Salminsulfat dadurch, daß es mehr Wasserstoff und weniger Stickstoff enthält. Die Chromate des Protamins der Makrele und des Herings entsprechen den Sulfaten beider Protamine, nur enthalten sie je 1 Mol. Wasser weniger als die Sulfate. Das Scombrinsulfat unterscheidet sich sicher, wenn auch wenig, in Löslichkeit und optischem Drehungs-

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 28, 307—312. — [2]) Daselbst, S. 313—317. — [3]) Daselbst 26, 524—534.

vermögen vom Clupeïnsulfat. Bei der Zersetzung des Scombrins durch siedende Schwefelsäure wird weniger Stickstoff in Form von Arginin und Histidin abgespalten, als bei der gleichen Zersetzung des Clupeïns, und ungefähr ebensoviel, wie bei der Zersetzung des Sturins. Das Scombrin ist demnach ein besonderes, dem Clupeïn oder Salmin ähnliches Protamin. *Ld.*

Albert Neumann. Verfahren zur Darstellung der Nucleïnsäuren a und b und der Nucleothyminsäure [1]). — Neumann beschreibt ein Verfahren zur Darstellung von *a-* und *b-Nucleïnsäure* und *Nucleothyminsäure* aus rein präparierten Thymusdrüsen. *Ld.*

Albert Neumann in Berlin. Verfahren zur Darstellung phosphorhaltiger und durch Mineralsäuren fällbarer Zellsubstanzen. [D. R.-P. Nr. 103062] [2]). — Das entsprechende Material (alle Organe und Säfte des tierischen oder pflanzlichen Organismus mit entwickelungsfähigen, kernhaltigen Zellen) wird (nach einem vorläufigen Kochen in sehr verdünnter Essigsäure) zerkleinert und in einer sehr verdünnten Alkalilösung bei Gegenwart von Salzen organischer Säuren kürzere (a) oder längere (b) Zeit erhitzt, mit der entsprechenden organischen Säure neutralisiert, filtriert und nach dem Einengen mit Alkohol gefällt. Durch Auflösen in Wasser und abermaliges Fällen mit Alkohol, welches jedoch nur bei Gegenwart einer geringen Menge des Salzes einer organischen Säure möglich ist, wird die Substanz leicht rein erhalten. Durch Mineralsäuren werden in reinem Wasser sehr schwer lösliche phosphorhaltige Verbindungen erhalten, welche der Nucleïnsäure sehr ähnlich sind. Die *Verbindung „a"* ist schwerer löslich als *„b"*. Eine 5proz. Lösung (bei Gegenwart des Salzes einer organischen Säure) von „a" gelatiniert, von „b" jedoch nicht. „b" steht der Nucleïnsäure näher als „a" und wird auch in größeren Mengen erhalten. Die Ausbeute ist fünf- bis sechsmal so groß als die nach dem älteren Verfahren. Die neuen Produkte sollen in der Pharmacie Anwendung finden. *Sd.*

Albert Neumann in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Nucleothyminsäure. [D. R.-P. Nr. 104908] [3]). — Behandelt man die Nucleïnsäuren des Patentes Nr. 103062 [4]) in freiem Zustande mit warmem Wasser und setzt der filtrierten und vollständig erkalteten Lösung salzsäurehaltigen Alkohol zu, so fällt *Nucleothyminsäure* aus. Auch Nucleïnsäure anderer Herkunft liefert

---

[1]) Arch. f. Anat. u. Physiol., physiol. Abt., 1899, Suppl., S. 552—555; Ref. Chem. Centr. 70, II, 1028; vergl. JB. f. 1898, S. 2654. — [2]) Patentbl. 20, 451. — [3]) Daselbst, S. 777. — [4]) Siehe voranstehenden Auszug.

dasselbe Produkt. Der Körper ist in trockener Form ein weißgelbliches, mehliges, in kaltem Wasser ziemlich leicht lösliches Pulver, welches therapeutischen Zwecken dienen soll. *Sd.*

O. Schmiedeberg. Über die Nucleïnsäure aus der Lachsmilch[1]). — Die nach Schmiedebergs Kupferkaliverfahren aus *Lachsmilch* dargestellte *Nucleïnsäure* ist nach der Formel $C_{40}H_{56}N_{14}O_{16} . 2 P_2O_5$ zusammengesetzt. Bei der Zersetzung liefert sie Adenin, Guanin und den als *Nucleotinphosphorsäure* bezeichneten Rest: $C_{40}H_{56}N_{14}O_{16} . 2 P_2O_5 - (C_5H_5N_5 + C_5H_5N_5O) = C_{30}H_{46}N_4O_{15} . 2 P_2O_5$. In der Nucleïnsäure wird die Bindung der Basen als eine salzartige angenommen; in der Nucleotinphosphorsäure ist die Phosphorsäure esterartig gebunden. Es ist bis jetzt nicht gelungen, die Nucleotinphosphorsäure zu isolieren. Durch Erhitzen der Nucleïnsäure mit Salzsäure entstehen phosphorhaltige Melanine. *Ld.*

Alberto Ascoli. Über die Plasminsäure[2]). — Die Untersuchung der aus Hefe dargestellten *Plasminsäure* ergab folgende Resultate: 1. Aus der Plasminsäure läßt sich ein kristallisierendes Strychninsalz gewinnen, das sich vom hexametaphosphorsauren Strychnin nicht unterscheiden läßt. 2. Sowohl die aus der Plasminsäure zu gewinnende Phosphorverbindung, wie auch die künstlich dargestellten Metaphosphorsäuren vermögen das Eisen in der Weise zu binden, daß es sich wie organisches oder maskiertes Eisen verhält. Vielleicht dürften sich aus dieser bisher unberücksichtigten Bindungsweise des Eisens neue Gesichtspunkte zur Beurteilung der Lokalisation von Phosphor und Eisen in kernreichen Organen ergeben. *Ld.*

E. Salkowski. Über ein neues Verfahren zur Bestimmung der Alkalescenz des Blutes[3]). — Die Methode beruht darauf, daß aus Ammoniumsulfat durch *Blut*, entsprechend seiner Alkalescenz, Ammoniak frei wird. 20 g neutralen Ammoniumsulfates werden mit 20 ccm Wasser und 15 bis 20 ccm Blut im Schlösingschen Apparate fünf bis sechs Tage stehen gelassen, dann wird das Ammoniak mit $^1/_{10}$-Normalsäure maßanalytisch bestimmt. Es wurde gefunden für Schweinsblut 0,252 Proz., für Kaninchenblut 0,214 Proz. NaOH. Das präformierte Ammoniak wird dabei mit bestimmt, es beträgt nur 0,001 bis 0,002 Proz. *Ld.*

---

[1]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **43**, 57—83; Ref. Chem. Centr. **70**, II, 721—722. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. **28**, 426—438; Ann. chim. farm. 1899, S. 485—489. — [3]) Centr. innere Mediz. **36**, 913—914; Ref. Chem. Centr. **70**, I, 298.

Kurt Brandenburg. Über die Alkalescenz des Blutes[1]. — Das in Ammoniumoxalatlösung verteilte Blut wurde mit $^1/_{10}$-Normal-Weinsäure und Lackmoidpapier titriert. Bei normalen Zuständen betrug die Alkalescenz zwischen 330 und 370 mg NaOH für 100 ccm Blut, der Stickstoffgehalt zwischen 3,4 und 3,6 Proz., die Alkalescenz des Serums zwischen 160 und 190 mg, der Stickstoffgehalt zwischen 1,3 und 1,6 Proz. Durch Medikationen wurde die Alkalescenz nicht wesentlich und nicht eindeutig beeinflußt; niedrige Alkalescenz fand sich bei jugendlichen Individuen, bei primären und sekundären Anämien, hohe Alkalescenz bei Icterus catarrhalis. Die Alkalescenz schwankt entsprechend dem Eiweißgehalt des Blutes. Das Alkali im Blute fand sich eng gebunden an das Eiweißmolekül. Im Fieber fanden sich Alkalescenzwerte von der oberen Grenze des Normalen bis zum Subnormalen; bei der Urämie war die Alkalescenz sehr niedrig und unter das durch den Stickstoffgehalt gegebene Verhältnis gesunken; dadurch wurde die Annahme einer Blutsäuerung nahe gelegt. *Ld.*

A. Loewy. Ein vereinfachtes Verfahren der Blutgasanalyse[2]. — Es wird bei dieser Methode ein im Originale beschriebener und abgebildeter Apparat verwendet, der die Ausführung einer Kohlensäure- und Sauerstoffbestimmung in 15 bis 20 Minuten ermöglicht. *Ld.*

Adolf Jolles. Über die Bestimmung der Ferrometerzahl im Gesamtblut und im Serum[3]. — Es werden einige Blutbefunde an kranken Menschen mitgeteilt; das Eisen wurde im Gesamtblute und im Serum bestimmt. Es gelang, in einzelnen Krankheiten Eisen im Serum nachzuweisen. *Ld.*

Eberhard Hepner. Über den Cholesteringehalt der Blutkörperchen[4]. — In den Blutkörperchen des Pferdes findet sich das *Cholesterin* frei und nicht in Form von Estern vor. Es wurden gefunden, auf Trockensubstanz berechnet: in den Blutkörperchen des Pferdes 0,275 Proz., in denen des Hundes 0,552 Proz. Cholesterin. Dieser Gehalt ist beim Hunde nicht wesentlich verändert durch kurzes Hungern. Im Blutplasma fand sich neben Cholesterinfettsäureestern auch freies Cholesterin. *Ld.*

Wilhelm Moessinger in Frankfurt a. M. Verfahren zur Entfärbung des Blutes behufs Herstellung von farblosem Eiweiß.

[1]) Zeitschr. klin. Mediz. 36, 267—280; Ref. Chem. Centr. 70, I, 367. — [2]) Arch. f. Anat. u. Physiol., physiol. Abt., 1898, S. 484—499; Ref. Chem. Centr. 70, I, 370. — [3]) Centr. innere Mediz. 20, 681—688; Ref. Chem. Centr. 70, II, 449—450. — [4]) Pflügers Arch. 73, 575—606; Ref. Chem. Centr. 70, I, 367—368.

[D. R.-P. Nr. 105823][1]). — Das mit Wasser verdünnte Blut wird zunächst auf 69 bis 70° erhitzt, hierauf durch Zusatz von Wasser auf ungefähr 50° abgekühlt und unter Umrühren mit Wasserstoffsuperoxyd, Natriumsuperoxyd oder einem anderen geeigneten Superoxyd erhitzt. Das coagulierte, gelblich gefärbte *Eiweiß* wird abfiltriert, mit warmem Wasser gewaschen, abgepreßt und nach Behandeln mit Alkohol und Äther als gelbliches Pulver erhalten. *Sd.*

Erich Harnack. Über die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs und der Säuren auf den Blutfarbstoff[2]). — Das Ergebnis seiner Untersuchungen faßt Harnack in folgenden Sätzen zusammen: 1. Das (sauerstofffreie) *Hämoglobin* wird durch Schwefelwasserstoff allein nicht beeinflußt, wenn es zuvor mit Kohlendioxyd übersättigt worden ist, wohl aber, wenn letzteres nicht der Fall war. Es kommt dann zur Bildung des durch den charakteristischen Absorptionsstreifen ausgezeichneten, dunkelrot gefärbten Sulfhämoglobins, das man vorläufig als eine Schwefelwasserstoffverbindung des Hämoglobins ansehen muß. 2. Eine Zersetzung des Blutfarbstoffs vermag dagegen der Schwefelwasserstoff nur im Bunde mit dem Sauerstoff zu bewerkstelligen, was nicht auf der Bildung einer Säure aus dem Schwefel des Schwefelwasserstoffs, sondern wahrscheinlich auf der gleichzeitig stattfindenden Oxydation und Reduktion, analog wie bei dem Fäulnisprozesse, beruht. Indes läßt sich im lebenden Blute eine derart weitgehende Zersetzung nur beim Kaltblüter beobachten. 3. Das *Sulfhämoglobin* wird durch verdünnte Säuren zunächst in Schwefelwasserstoff und *Acidhämoglobin* gespalten, dieselbe Substanz (bisher auch *Methämoglobin* genannt), die aus normalem Blutfarbstoff durch Einwirkung verdünnter Säuren (selbst der Kohlensäure bei Massenwirkung) entsteht. Das Acidhämoglobin ist aber ungemein geneigt zu weiterer Zersetzung, wobei zunächst Hämatin auftritt. *Ld.*

E. Salkowski. Über den Einfluß von Schwefelwasserstoff auf Kohlenoxydblut[3]). — Harnack[4]) behauptet, E. Salkowski habe Lewissons Versuche, soweit sie sich auf *Kohlenoxyd-Hämoglobin* beziehen, bestätigt; das kann Salkowski nicht anerkennen, weil er bei seinen Versuchen der Luft freien Zutritt gestattete, während Lewisson bei Luftausschluß experimentierte. Salkowski hat von seinen früheren Versuchen noch die zugeschmolzenen Röhren aufbewahrt, zwei enthalten die Kohlenoxydblutproben, eine die Probe

[1]) Patentbl. 20, 969. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 26, 558—585. — [3]) Daselbst 27, 319—323. — [4]) Siehe das vorausgehende Referat.

mit gewöhnlichem Blute, sie sind 16 bis 17 Jahre alt. Alle drei Röhren enthalten über einem geringen Bodensatz klare Flüssigkeiten, die beiden ersteren kirschrot, die letztere grüngelb gefärbt. Die Kohlenoxydproben zeigen das Spektrum des Kohlenoxydhämoglobins und einen schmalen Streifen, der Harnacks Sulfhämoglobinstreifen entspricht; es hat also eine Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Kohlenoxyd-Hämoglobin stattgefunden. Den von Lewisson beobachteten Hämatinstreifen hält Salkowski für den Sulfhämoglobinstreifen. *Ld.*

Karl Ypsen. Über eine Methode zum chemischen Nachweis von Kohlenoxydblut[1]). — Wird einerseits gewöhnliches Blut, andererseits *Kohlenoxydblut* mit Lauge schwach alkalisch gemacht und mit Traubenzucker versetzt, in Röhrchen, die mit Watte verschlossen und mit Paraffin gedichtet sind, kühl aufbewahrt, so färbt sich Kohlenoxydblut licht kirschrot, gewöhnliches Blut dunkel schwarzrot. Die differente Färbung ist besonders an dem beim Schütteln auftretenden Schaum und in dünner Schichte zu beobachten. *Ld.*

Leo Wachholz. Über die neueste Methode zum chemischen Nachweis von Kohlenoxydblut[2]). — Nach Wachholz' Nachprüfung übertrifft das Verfahren von Ypsen[3]) keineswegs die am meisten empfehlenswerte Tanninprobe, sowie die anderen bekannten Verfahren, sondern steht ihnen um vieles nach, denn der Farbenunterschied der nach Ypsen behandelten Blutproben ist fast der gleiche, wie man ihn beim Stehen der beiden Blutproben, die sich in verschlossenen Eprouvetten selbst überlassen waren, zu sehen bekommt. *Ld.*

Richard von Zeynek. Neue Beobachtungen und Versuche über das Methämoglobin und seine Bildungsweise[4]). — Durch spektrophotometrische Untersuchung wurde festgestellt, daß das *Methämoglobin* ein optisch gut charakterisiertes Individuum ist. Bei der Überführung von Hämoglobin durch Ferricyankalium wird Sauerstoff frei. Das Oxyhämoglobin zersetzt sich unter dem Einfluß des Ferricyankaliums zunächst in Hämoglobin und freien Sauerstoff, an dessen Stelle andere Atome oder Atomgruppen einrücken, welche dem Körper den Charakter einer schwachen Säure

---

[1]) Vierteljahrsschr. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätswesen [3] 18, 46—65; Ref. Chem. Centr. 70, II, 889. — [2]) Vierteljahrsschr. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätswesen [3] 18, 255—257; Ref. Chem. Centr. 70, II, 889. — [3]) Vergl. das vorausgehende Referat. — [4]) Arch. f. Anat. u. Physiol., physiol. Abt., 1899, S. 460—490; Ref. Chem. Centr. 70, II, 483—484; vergl. auch JB. f. 1898, S. 2660.

verleihen; auch bei der Bildung des Methämoglobins aus Oxyhämoglobin durch Permanganat wird Sauerstoff frei, nicht durch Natriumnitrit. *Ld.*

G. Hüfner. Nachträgliche Bemerkungen zu Dr. v. Zeyneks Versuchen, welche die Bildung des Methämoglobins betreffen[1]). — Das *Oxyhämoglobin* gibt bei der Behandlung mit Ferricyankalium 1 Mol. Sauerstoff ab, deshalb ist Hoppe-Seylers Vermutung, das *Methämoglobin* entstehe durch Entziehung nur eines Teiles des locker gebundenen Sauerstoffs aus dem Oxyhämoglobin, nicht begründet. Salzsaures Hydroxylamin, ein Reduktionsmittel, führt rasch Oxyhämoglobin in Methämoglobin über, nicht so freies Hydrazinhydrat; dieses reduziert Oxyhämoglobin zunächst zu Hämoglobin, ein Überschuß zersetzt dies unter Bildung von Hämochromogen. Weil dabei das Hämoglobin in Eiweiß und den eisenhaltigen Farbstoff zerlegt wird, sind die beiden Komplexe im Hämoglobin wahrscheinlich durch Sauerstoff zusammengehalten. *Ld.*

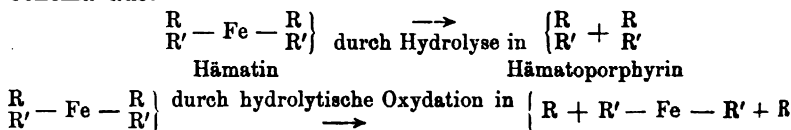
Fr. Pröscher. Ein Beitrag zur Erforschung der Konstitution des Eiweißmoleküls[2]). — Es wurde eine quantitative Trennung der beim Zersetzen des kristallisierten *Hämoglobins* mit Salzsäure auftretenden Spaltungsprodukte versucht. Die Flüssigkeit, welche dabei resultierte, wurde zuerst mit Phosphorwolframsäure gefällt, aus dem Niederschlage wurden durch entsprechende Behandlung Silbersalze mit 56,82 bezw. 51,57 und 48,85 Proz. Silber, und zwar zusammen in der Menge von 8,223 Proz. des Hämoglobins erhalten. Das Filtrat vom Phosphorwolframsäureniederschlage ergab 1,522 Proz. Tyrosin und weiter nach Behandlung mit Mercuriaminsäure 0,195 Proz. Asparaginsäure, 0,011 Proz. Glutaminsäure, etwas Phenylamidopropionsäure. Aus dem Filtrate vom Quecksilberniederschlage wurden 41,7 Proz. Leucin erhalten. 2,28 Proz. des Hämoglobinstickstoffs resultierten als Ammoniak. Bei diesem Resultate fehlt also ungefähr die Hälfte der Spaltungsprodukte. Diese Differenz ist durch die Mangelhaftigkeit der zur Verfügung stehenden Methoden verursacht. *Ld.*

V. Arnold. Ein Beitrag zur Spektroskopie des Blutes[3]). — Eine neutrale Hämatinlösung ist rot mit einem Stich ins Gelbe, stark verdünnte Lösungen sind gelblichrot, wie stark verdünnte Oxyhämoglobinlösungen. Eine neutrale Hämatinlösung erhält man,

[1]) Arch. f. Anat. u. Pysiol., physiol. Abt., 1899, S. 491—499; Ref. Chem. Centr. **70**, II, 484. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. **27**, 114—122. — [3]) Daselbst **29**, 78—85; Centralbl. f. med. Wissensch. **37**, 465—468.

wenn eine Methämoglobinlösung mit genügenden Mengen von Neutralsalz (NaCl) und mit $^1/_3$ bis $^1/_2$ Volumen Alkohol versetzt wird. Das Neutralsalz hält das *Hämatin* in Lösung. Durch Neutralisieren einer alkoholischen, mit Kalilauge versetzten Hämatinlösung gelangt man zu demselben Ergebnis. Die neutrale Hämatinlösung hat ein charakteristisches, aus zwei Bändern bestehendes Absorptionsspektrum, welches zwischen den Fraunhoferschen Linien D und b liegt; das zweite Band ist intensiver und besser begrenzt als das erste. Die charakteristische Eigenschaft einer neutralen Hämatinlösung ist der Umschlag der roten Farbe in Braun beim Erhitzen, wobei das Spektrum des neutralen Hämatins verschwindet und das des alkalischen auftritt. Beim Abkühlen der Lösung restituiert sich mit der roten Farbe zugleich das ursprüngliche Spektrum der neutralen Lösung. Beim Verdünnen einer neutralen Hämatinlösung mit Wasser tritt Trübung ein, da zur Lösung des Hämatins ein gewisser Gehalt an Neutralsalz nötig ist. Diese beiden Eigenschaften charakterisieren hinlänglich eine neutrale Hämatinlösung einer Oxyhämoglobinlösung gegenüber. *Ld.*

William Küster. Spaltungsprodukte des Hämatins [1]. — Bei früheren Untersuchungen [2]) waren aus dem *Hämatin* durch Oxydation die zweibasische Hämatinsäure und das Anhydrid der dreibasischen Hämatinsäure erhalten worden, die Versuche wurden in abgeänderter Form fortgesetzt. Die Oxydation in saurer Lösung lieferte wieder nur die in Äther löslichen Säuren nebst wenig Kohlendioxyd, ziemlich viel Ammoniak und einen dem Hämatin sehr ähnlichen Körper, der bei Oxydation in alkalischer Lösung noch reichlich ätherlösliche Säure $C_8H_8O_5$ ergab. Bei der Oxydation in alkalischer Lösung scheidet sich das Eisen als Oxyd ab, es entstehen geringe Mengen flüchtiger Säuren, endlich ätherlösliche Säuren, unter ihnen wahrscheinlich Bernsteinsäure. Die Oxydation des *Hämatoporphyrins* in saurer Lösung liefert die gleichen ätherlöslichen Säuren, Kohlendioxyd und Ammoniak. Die Umwandlung des Hämatins in Hämatoporphyrin und die hydrolytische Oxydation des Hämatins drückt Küster durch folgendes Schema aus:



$$\left.\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\right. - Fe - \left.\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\right\} \xrightarrow{\text{durch Hydrolyse in}} \left\{\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\right. + \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}$$

Hämatin Hämatoporphyrin

$$\left.\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\right. - Fe - \left.\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\right\} \xrightarrow{\text{durch hydrolytische Oxydation in}} \{ R + R' - Fe - R' + R$$

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 28, 1—33. — [2]) JB. f. 1896, S. 1975.

Aus R geht die zweibasische Hämatinsäure hervor, über die andere Hälfte ist noch kein Aufschluß zu geben, die weitere Untersuchung des alkalilöslichen, eisenhaltigen Produktes wird vielleicht Aufklärung geben. Die Annahme, das Eisen werde durch Cyangruppen festgehalten, wird durch manche Tatsachen gestützt. Die Säure $C_8H_9NO_4$ muß nach den vorliegenden Beobachtungen in Beziehung zum Pyrrol stehen. *Ld.*

Casimir Strzyzowski. Kritische Untersuchungen zur Mikrochemie kristallisierter Hämatinverbindungen, nebst einem Beitrage zum Blutnachweis[1]). — Die mikrochemischen Arbeiten von Husson, Axenfeld, Buffalini, Bikfalvi, Dannenberg, Niederstadt werden nachgeprüft, dazu dient von Salzen, Cholesterin und Fett befreites Rinderblut; dasselbe gab mit Essigsäure und Ameisensäure allein keine *Häminkristalle.* Mit den von Husson angegebenen Reagenzien wurden keine Blutkristalle erhalten; gegen seine Brom- und Jodhämatinverbindungen ist nichts einzuwenden. Die von Axenfeld als Quecksilber- und Manganhämatinverbindungen angesehenen Kristalle sind als solche nicht anzusehen. Die von Axenfeld vorgeschlagene Milchsäure ist brauchbar, aber unpraktisch, weil sie nur sehr kleine Kristalle liefert. Die Methode von Buffalini mit Jodtinktur ist zu verwerfen. Die von Bikfalvi erwähnte Tatsache, daß chlorfrei gemachtes Blut mit den Haloidsalzen von Natrium, Kalium, Ammonium und Essigsäure die entsprechenden Hämatinverbindungen gibt, welche verschieden gefärbt sind, wird bestätigt. Die von Husson, Axenfeld, Dannenberg und Niederstadt empfohlene Methode, durch Einwirkung von Sulfiden und Ameisensäure aus Blut die sogenannten Hämidinkristalle darzustellen, ist unbrauchbar, da diese Kristalle nichts als Schwefel sind. Dannenberg hat seinen Irrtum eingesehen. Teichmanns Methode kann dadurch vereinfacht werden, daß man nur eine mit Salzsäure, Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff versetzte Essigsäure verwendet; namentlich Jodwasserstoff-Essigsäure liefert vorzüglich ausgebildete, kohlschwarze Kristalle. Zu einer zweiten, sehr scharfen Methode dient das Schwefelsäure-Glycerinreagens, aus 10 ccm Glycerin und zwei bis drei Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hergestellt; es liefert kleine, dunkle Kristallnadeln von Hämatinsulfat. *Ld.*

Cazeneuve und P. Breteau. Über das Hämatin des Blutes und seine Varietäten nach der Tierart[2]). — *Hämatin* aus dem

---

[1]) Österr. Chemikerzeit. 2, 305—308 und 333—335; Ref. Chem. Centr. **70**, II, 140 und 225. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 21, 372—378; Compt. rend. **128**, 678—680; J. Pharm. Chim. [6] 9, 321—323.

Blute des Rindes, des Pferdes und des Schafes dargestellt, zeigte bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

	Rind	Pferd	Schaf
C	64,68 Proz.	64,37 Proz.	64,24 Proz.
H	5,33 „	5,38 „	5,32 „
N	9,02 „	10,11 „	9,41 „
Fe	8,81 „	9,38 „	10,65 „
O	12,61 „	10,76 „	10,38 „

Das Verhältnis N/Fe ist für die drei Hämatine:

Rind	Pferd	Schaf
4,1	4,3	3,5

Die Hämatine aus dem Blute der drei genannten Tiere sind demnach chemisch verschieden zusammengesetzt. *Ld.*

P. Cazeneuve und P. Breteau. Zersetzende Wirkung des Wassers auf die Hämatine [1]). — Bei längerem Behandeln der *Hämatine* mit siedendem Wasser werden diese verändert, sie werden in ammoniakhaltigem Wasser unlöslich und zeigen bei der Elementaranalyse eine geänderte Zusammensetzung. Die Veränderung wird als ein Oxydationsvorgang aufgefaßt, bei welchem wahrscheinlich lösliche Produkte entstehen. *Ld.*

William Küster und Martin Kölle. Über Darstellung und Spaltungsprodukte des Hämatoporphyrins [2]). — *Hämatoporphyrin* wurde dargestellt, indem man Hämatin in Eisessig aufschwemmte, dann mit Bromwasserstoff sättigte und erwärmte. Durch Oxydation des Hämatoporphyrins wurden die ätherlöslichen Säuren, wie bei der Oxydation des Hämatins, erhalten, außerdem eine Substanz, der bei verschiedenen Darstellungen die Formel $C_{14}H_{14}N_2O_8$ bezw. $C_{14}H_{16}N_2O_5$ zukommt; dieselbe wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure scheinbar nicht verändert und liefert bei der Oxydation geringe Mengen flüchtiger, sowie auch ätherlöslicher Säuren. Das bei Darstellung des Hämatoporphyrins entstehende Nebenprodukt dürfte nach der Formel $C_{32}H_{36}N_4O_5$ zusammengesetzt sein. Dies als richtig vorausgesetzt, wäre der Schluß gestattet, daß der nach der Gleichung: $C_{32}H_{32}N_4FeO_4 + 2H_2O + 2BrH = 2C_{16}H_{18}N_2O_3 + FeBr_2 + H_2$ frei werdende Wasserstoff einen Teil des Hämatoporphyrins umwandelt: $2C_{16}H_{18}N_2O_3 + H_2 = H_2O + C_{32}H_{36}N_4O_5$. *Ld.*

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 427—428; J. Pharm. Chim. [6] 9, 369—371. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 28, 34—39.

Julius Gnezda. Über neue Reaktionen der Indolbasen und der Albuminoide[1]). — Oxalsäure mit Indol geschmolzen, liefert ein Sublimat und eine purpurrote Schmelze, die in Wasser zu purpurroter Flüssigkeit sich löst. α-Methylindol, Skatol, n-Methylindolcarbonsäure verhalten sich analog, dagegen gibt α-Phenylindol ein grüngelbes, schwarz werdendes Sublimat. Die Phtalsäuren mit Indol, α-Methylindol, Skatol und n-Methylcarbonsäure geschmolzen, geben ein violettes Sublimat. α-Phenylindol färbt sich grün mit Phtalsäure, violett mit Terephtalsäure, bleibt ungefärbt mit Isophtalsäure. Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure geben mit Indol, α-Methylindol, Skatol und n-Methylcarbonsäure rote Produkte, α-Phenylindol wird mit Malonsäure gelbgrün, mit den letztgenannten Säuren blaßblau. Trockenes Albumin, mit Oxalsäure geschmolzen, gibt ein rosenfarbenes Sublimat, ebenso Leim und Pepton, Gallensäuren und Bilirubin werden grün, Leucin, Tyrosin, die Xanthinbasen, Harnstoff, Neurin, Glycocoll, Zucker werden gelbbraun, nur Alloxanthin wird rot bei derselben Behandlung. Mit den Phtalsäuren geben die *Albuminoide* blaß orangefarbene Produkte, ebenso mit Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Cholsäure gibt mit den ersteren ein citronengelbes Produkt. Wenn man Skatol, n-Methylindolcarbonsäure mit Fluorwasserstoff versetzt, entsteht Orangefärbung, ebenso bei Indol; α-Phenylindol wird schwach gelb, α-Methylindol violett. Analog reagiert Kieselfluorwasserstoff; Peptonlösung wird durch letztere Säure dauernd rot, ebenso Gelatine und Albumin. Versuche, welche Gnezda anstellte, um aus den durch Spaltung des Eiweiß mit Salzsäure erhaltenen Produkten Indolbasen abzuscheiden, haben nicht das gewünschte Resultat geliefert. *Ld.*

Tsvett. Über die umkehrbare Verflüssigung der Albuminoide[2]). — Die Albuminoide lösen sich zumeist nicht in reinem Wasser, sie lösen sich aber darin bei Gegenwart von Säuren, Alkalien, Salzen. Diese begünstigen das Quellen der Albuminoide, bei dem eine Lösung von Wasser in der Proteïnsubstanz stattfindet. Auch organische Substanzen, wie Resorcin, Brenzkatechin, Phenol, Chloralhydrat erhöhen die Quellung vieler Albuminoide und deren Lösung in Wasser; unter bestimmten Bedingungen der Konzentration geht das Albuminoid nach dem Quellen in eine wirkliche Flüssigkeit über. So löst sich das Glutin zu 3 bis 4 Proz. in einer wässerigen Resorcinlösung auf. Gibt man zu

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 1091—1095; Compt. rend. 128, 1584—1587. — [2]) Compt. rend. 129, 551—552.

einer so gesättigten Flüssigkeit weiter Glutin zu, so quillt es und verwandelt sich in eine homogene, vollkommen flüssige Masse. Man erhält so zwei getrennte Flüssigkeitsschichten, die obere ist eine Glutinlösung in wässerigem Resorcin, die untere eine Lösung von wässerigem Resorcin in Glutin. Die reciproken Löslichkeitskoëffizienten K und K' ändern sich mit der Konzentration der Resorcinlösung und mit der Temperatur. Unter gewissen Bedingungen ist $K = 1/K'$, das ist der kritische Zustand. Die Lösung und Verflüssigung im wässerigen Resorcin geht ohne chemische Änderung vor sich, das Albuminoid kann unverändert zurückgewonnen werden. Das Phänomen ist daher umkehrbar. Caseïn, Hämoglobin, Peptone, die protoplastischen Albuminoide werden durch Resorcin auch verflüssigt, dagegen werden nicht verflüssigt: Myosin, Ovalbumin, Legumin. *Ld.*

A. Lidow. Die Löslichkeit des Kupfers in alkalischer Gelatinelösung [1]). — Da die violetten Lösungen, die durch Einwirkung von Kupfersalzen auf alkalische Lösungen entstehen, durch Erhitzen unter Druck metallisches Kupfer abscheiden, kommt Verfasser auf den Gedanken, es dürfte die Färbung auch von Cu herrühren, das in colloidalem Zustande in die Gelatinelösung übergegangen ist. Durch Versuche stellt er fest, daß auch metallisches Cu (er wendet reduzierte Kupferspiralen an) von alkalischer *Gelatinelösung* ganz beträchtlich gelöst wird, und zwar 25 bis 40 mg in je 24 Stunden. *Lj.*

Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering in Berlin. Verfahren zur Herstellung in Wasser unlöslicher Gelatinekörper. [D. R.-P. Nr. 104365] [2]). — Faserige Massen, wasserdichte Gewebe und dergleichen werden mit der *Gelatinelösung* des Patentes Nr. 95270 [3]) getränkt oder aber auch zunächst mit Gelatinelösung getränkt und diese nachträglich der Einwirkung des Formaldehydes nach Patent Nr. 91505 [4]) unterworfen. *Sd.*

Theodor Panzer. Über das Eierstockcolloid [5]). — Die aus Eierstockgeschwülsten stammende Gallerte enthielt 93,1 Proz. Wasser, 5,7 Proz. organische Stoffe und 1,2 Proz. Asche. Bemerkenswert an der Zusammensetzung der Asche ist das Verhältnis von Kalium zu Natrium = 1 : 3. Die Gallerte ist in Wasser fast unlöslich, in verdünnten Säuren schwer löslich, in verdünnter Natronlauge langsam, aber vollständig löslich, die Lösung zeigt

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 571—572. — [2]) Patentbl. 20, 653. — [3]) Daselbst 19, 28. — [4]) Daselbst 18, 227. — [5]) Zeitschr. physiol. Chem. 28, 363—381.

die meisten allgemeinen Eiweißreaktionen. Auf aschefreie Substanz berechnet, gab die getrocknete Gallerte bei der Elementaranalyse: C 50,52 Proz., H 6,26 Proz., N 8,98 Proz., S 0,84 Proz., O 33,40 Proz. Bei der Spaltung der Gallerte mit verdünnter Schwefelsäure entsteht bekanntlich ein reduzierender Körper. Derselbe wurde abgeschieden und untersucht, danach ist er im Colloid in Form einer Ätherschwefelsäure enthalten, die der Chondroitinschwefelsäure ähnlich ist. Bei der Spaltung der Gallerte mit konzentrierter Salzsäure wurden erhalten: Ammoniak, Leucin und Humusstoffe, mit Wahrscheinlichkeit Hexonbasen in Spuren. *Ld.*

Carl Th. Mörner. Beitrag zur Kenntnis einiger Eigenschaften des Glutins [1]). — Über die Isolierung, Zusammensetzung und Reaktionen des *Glutins* besteht noch vielfach Unsicherheit, deshalb hat Mörner eine neue Untersuchung desselben unternommen. Zur Reinigung des Glutins empfiehlt Mörner Waschen der käuflichen Gelatine mit ätherhaltigem Wasser, darauf wochenlange Behandlung mit sehr verdünnter (etwa 0,5 proz.) Kalilauge, dann Waschen mit Wasser, mit sehr verdünnter Essigsäure, wieder mit Wasser, endlich Härten mit Alkohol. Das Glutin ist sicher schwefelhaltig, der Schwefelgehalt wurde in Glutinen verschiedener Herkunft nahe 0,25 Proz., andererseits nahe 0,5 Proz. gefunden, es scheinen demnach zwei Typen Collagen bezw. Glutin zu existieren; der Schwefel ist in fester Bindung vorhanden. Das Glutin zeigt deutlich die Millonsche Reaktion und gibt in der gelatinierenden Form unter Einhaltung gewisser Bedingungen mit Essigsäure und Ferrocyankalium eine Fällung, die nicht gelatinierende Form oder die weiteren Umwandlungsprodukte (Gelatose, Glutinpepton) geben diese Fällung nicht. Die Gelatinierungsfähigkeit des Glutins nimmt nicht mit der Verminderung des Aschengehaltes ab. Dastre und Floresco [2]) behaupten, daß Neutralsalze eine Salzdigestion des Glutins, nämlich eine Überführung desselben in ein nicht gelatinierendes Produkt (Gelatose) bewirken; aus Mörners Versuchen geht hervor, daß Neutralsalze das Eintreten der Gelatinierung behindern, daß dies aber nicht auf einer chemischen Veränderung des Glutins beruht, und daß die Salzdigestion des Glutins im Sinne von Dastre und Floresco nicht existiert. *Ld.*

W. Fahrion. Zur Analyse des Leimes und des Leders [3]). — Fahrion hatte zur Analyse des *Leimes* und des *Leders* [4]) die

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 28, 471—523. — [2]) JB. f. 1895, S. 2668. — [3]) Chemikerzeit. 23, 452—453. — [4]) JB. f. 1895, S. 2673 u. 3097.

Anwendung alkoholischer Natronlauge empfohlen; Kißling[1]) hält dieses Verfahren für ungeeignet; darauf bemerkt nun Fahrion, daß bei der Fettbestimmung im Leim mit seinem Verfahren korrektere Resultate erhalten werden, als mit anderen Methoden. Die Anwendung alkoholischer Natronlauge bei der Lederanalyse bedarf noch einer Reihe eingehender Vorversuche. *Ld.*

Adam Millar. Über die Fabrikation künstlicher Seide aus Leim und eine Methode zur Bestimmung des relativen Wertes verschiedener Leimsorten für diese Fabrikation[2]). — Millar erzeugt ein Kunstprodukt, welches den hohen Glanz der Seide besitzt, indem er auf mechanischem Wege aus einer warmen, 66 proz. Gelatinelösung sehr feine Fäden herstellt, die sodann längere Zeit der Wirkung von Formaldehyddämpfen ausgesetzt bleiben. Durch Zusatz von Farbstoffen zur Leimlösung kann ein gefärbtes Produkt erhalten werden. Zur Beurteilung der Brauchbarkeit einer Leimsorte dient die Bestimmung des Wasseraufnahmevermögens vor und nach der Behandlung mit Formalin, ferner die Bestimmung der Festigkeit, wofür geeignete Methoden angegeben werden. *Ld.*

R. Panebianco. Optisch-kristallographische Untersuchungen über Keratin[3]). — Das *Keratin* ist nicht nur doppelbrechend, sondern zweiachsig, und die Doppelbrechung ist nicht eine Folge des Druckes, das Keratin ist eine wahre kristallinische Substanz. Untersucht wurden: Federn, Igelstacheln, Ochsenhorn, Schafhorn, Vogelschnäbel, Schlangenschuppen, Haifischzähne, menschliche Nägel, Ochsennägel, menschliche Haut und Haare. *Ld.*

K. A. H. Mörner. Cystin, ein Spaltungsprodukt der Hornsubstanz[4]). — Während bisher nur zufällig einige Male bei der hydrolytischen Spaltung von Proteïnstoffen das Auftreten von *Cystin* beobachtet worden war, hat Mörner beobachtet, daß man Hornsubstanz durch Salzsäure oder Schwefelsäure lösen und die Lösung länger erhitzen kann, ohne daß eine nennenswerte Menge von Schwefelwasserstoff entweicht. Aus der so erhaltenen Flüssigkeit kann man nach einem von Mörner beschriebenen Verfahren eine nicht unbeträchtliche Menge Cystin darstellen; in einem Versuche wurden aus 500 g Hornspänen 11 g Cystin erhalten. Außer dem im Harne vorkommenden linksdrehenden Cystin wurde noch ein anderes rechtsdrehendes Cystin und Cysteïn erhalten. In der

---

[1]) JB. f. 1898, S. 2662. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 16—20. — [3]) Rivista di Mineralogia 17, 3—15; Ref. Zeitschr. Krist. 31, 409; Chem. Centr. 70, II. 415. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 28, 595—615.

Hornsubstanz dürfte sich demnach eine Cystingruppe präformiert finden oder jedenfalls eine Atomgruppe, die leicht in Cystin übergeht. Bei der Spaltung der Hornsubstanz scheint die Cystinbildung dem Entstehen von Cysteïn vorauszugehen; dabei wird nicht der gesamte bleischwärzende Schwefel als Cystin gewonnen, es ist wahrscheinlich, daß die Hornsubstanz außer dem Cystin noch eine andere bleischwärzende Substanz enthält. *Ld.*

G. Wetzel. Ein Beitrag zur Kenntnis der in der Seide enthaltenen eiweißartigen Körper [1]). — Das *Fibroin*, der *Seidenleim* und das *Conchiolin* liefern mit Säuren unter anderen solche Zersetzungsprodukte, die durch Phosphorwolframsäure fällbar sind, also basischen Charakter haben und Kossels Protaminkern enthalten müssen; dieser Kern findet sich somit auch in eiweißartigen Stoffen, die Repräsentanten der Anthropoden und Mollusken entnommen sind. Das Fibroin liefert äußerst wenig Basen, mehr geben Seidenleim und Conchiolin. Aus den Spaltungsprodukten eines Fibroinpräparates ließ sich Histidin isolieren. *Ld.*

Firma W. Spindler in Berlin und Spindlersfeld. Verfahren zum Bleichen von Seide. [D. R.-P. Nr. 103177] [2]). — Setzt man zu den gewöhnlichen *Seidenbleichbädern* (Wasserstoff- oder Alkalisuperoxyd und die zugehörigen Hilfsstoffe: Wasserglas, Ammoniak, Magnesiumsulfat) Methyl- oder Äthylalkohol, Aldehyd, Glycerin oder ein wasserlösliches Keton, so wird die Faser wesentlich geschont und völlig weiße Seide ohne Bastverlust aus roher gelber erhalten. *Sd.*

G. Wetzel. Über die Spaltungsprodukte des Conchiolins [3]). — Das *Conchiolin* aus den Schalen der Miesmuschel lieferte als Spaltungsprodukte Leucin, Glycocoll und Tyrosin, dagegen kein Leucinimid. *Ld.*

H. Landolt. Über das Melanin der Augenhäute [4]). — Aus den Ergebnissen der Untersuchung ist folgendes hervorzuheben. 1. Ein Stroma war in den Pigmentkörnchen auf keine Weise nachweisbar. 2. Die Zusammensetzung der Pigmentkörnchen ergab sich zu: C 54,56 Proz., H 5,34 Proz., N 12,7 Proz., O 27,4 Proz. 3. Bei der Einwirkung von Säuren und Alkalien auf das *Melanin* steigt der Kohlenstoffgehalt, während der Stickstoffgehalt herabgeht. 4. Als Endprodukt der Einwirkung von kochender Säure

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 26, 535—542. — [2]) Patentbl. 20, 463. — [3]) Centralbl. Physiol. 13, 113—114; Ref. Chem. Centr. 70, II, 59. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 28, 192—210.

und schmelzendem Kali wird ein Körper erhalten, in welchem das Verhältnis C:N = 13:2 ist. 5. Bei der Kalischmelze erfolgt Abspaltung von Indol, Ammoniak und flüchtigen Fettsäuren, bei der Säurewirkung die Abspaltung eines aromatischen, die Millonsche Reaktion gebenden Komplexes. 6. Eine nähere chemische Beziehung des *Augenpigments* zu dem Blutfarbstoff oder dem Hämatin ist nirgends zu erkennen, wohl aber ist die Bildung desselben aus dem indolliefernden aromatischen Komplexe des Eiweißmoleküls nach Zusammensetzung und sonstigem Verhalten als durchaus möglich zu bezeichnen. *Ld.*

Elophe Bénech. Toxalbumin aus dem Fleische des Flußaales [1]. — Aus dem zerkleinerten Fleische des Flußaales wird durch Wasser ein toxisches Albumin extrahiert. *Ld.*

Enzyme.

N. Sacharoff. Einige ergänzende Angaben zur Mitteilung „über den Chemismus der Wirkung der Enzyme und der baktericiden Stoffe“ [2]. — Im Anhange zu seiner Mitteilung über die *Enzyme* [3] hat Sacharoff in dem Stoffe, der nach seiner Theorie durch Oxydation und Reduktion die Enzymwirkung bedingt, das Eisen bestimmt, der Eisengehalt beträgt 0,5 Proz., auch Phosphorsäure wurde nachgewiesen; das Eisen soll in Nucleïnbindung vorhanden sein. Wahrscheinlich enthält das Papayotin eine Gruppe von Eisennucleïnen verschiedener Labilität, im Zellprotoplasma war es mit einem noch labileren Eisennucleïn verbunden. Durch vereinte Wirkung von Wasser und Wasserstoffsuperoxyd läßt sich Eisennucleïn von Papayotin schneller trennen. — Der Ansicht von Spitzer, daß das Eisennucleïn die Rolle eines Sauerstoffüberträgers spielt, stimmt Sacharoff nicht zu; man muß die in den Enzymen und im Zellprotoplasma gefundenen Eisennucleïne für die Substanz ansehen, welche durch ihre Attraktion zum Sauerstoff die im Grunde aller Lebenserscheinungen liegenden Spaltungen hervorruft, für diese Substanz wird der Name Bionucleïn vorgeschlagen. Die Wirkung der Diphterietoxine ist durch das in denselben eingeschlossene Bionucleïn bedingt. Die Toxoide sind wahrscheinlich Toxine, welche ihres Bionucleïns durch Oxydation beraubt sind. *Ld.*

[1] Compt. rend. 128, 833—836. — [2] Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. 25, I, 346—350. — [3] JB. f. 1898, S. 2695.

N. Sacharoff. Die Demonstration der in Band 24, 18/19 des Centralblattes für Bakteriologie beschriebenen Versuche über Enzyme[1]. — Um die Wiederholung der Versuche, auf deren Grund Sacharoff die neue Theorie der Enzymwirkung vorgeschlagen hat, zu erleichtern, hat er nun diese Versuche photographisch dargestellt und einige Bemerkungen hinzugefügt. *Ld.*

Eduard Buchner und Rudolf Rapp. Alkoholische Gärung ohne Hefezellen[2]. Achte Mitteilung[3]. — Die Tatsache der *zellenfreien Gärung* ist jetzt wohl allgemein anerkannt, dagegen wird gestritten, ob im *Hefepreßsafte* die *Zymase* oder noch lebende Protoplasmastückchen die Träger der Gärwirkung sind. Nach der Plasmahypothese müßte der Preßsaft kleine Plasmastückchen suspendiert enthalten, die sich beim Centrifugieren absetzen würden. Versuche mit centrifugiertem Preßsaft haben ergeben, daß die obere und die untere Schicht desselben keinen Unterschied in der Gärkraft zeigten. Versuche mit im Vakuum bei 24° konzentriertem, dann an der Luft und im Exsiccator getrocknetem Preßsaft ergaben, daß derselbe nach zwei Monate langem Aufbewahren keine Abnahme der Gärwirkung erlitten hatte, nach sieben bis acht Monate langem Aufbewahren war allerdings Abnahme der Gärkraft zu konstatieren. Getrockneter Preßsaft, in einer Mischung gleicher Volumina von Glycerin und Wasser gelöst, wirkte in dieser Lösung ebenso, wie in wässeriger Lösung, auch frische Hefe, in Glycerin suspendiert, hatte ihre Gärkraft behalten. Den Schluß der achten Mitteilung bildet eine Entgegnung an H. Abeles[4]; dessen Versuche mit antiseptischen Mitteln werden widerlegt; der Beweis für die Enzymtheorie, daß sorgfältig getrocknete Hefe, nachdem sie sechs Stunden erhitzt, also getötet worden war, noch Gärwirkung auf Grund ihres Zymasevorrates zeigte, wird von Abeles nach einer Angabe von Wiesner aus dem Jahre 1869 bekämpft, wonach mehrere Stunden auf 100° erhitzte Hefe noch fortpflanzungsfähig sein soll. Buchner und Rapp halten dem entgegen, daß man mit 30 Jahre alten Zitaten an solche Fragen nicht herantreten darf. Neue Versuche ergaben, daß sorgfältig getrockneter Preßsaft acht Stunden auf 85° erhitzt werden darf, ohne wesentlich an Gärkraft einzubüßen, und daß auch sechsstündiges Erhitzen auf 97° die Gärkraft nicht vollständig vernichtet. Dagegen zeigte sich in Glasröhren eingeschmolzene Dauerhefe nach sechsstündigem Erhitzen auf 95° und ebenso auf 85°

[1] Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. 26, I, 189—194. — [2] Ber. 32, 127—137. — [3] Vergl. JB. f. 1898, S. 2676 f. — [4] Daselbst, S. 2679.

nicht mehr vermehrungsfähig. Diese Versuche sprechen gegen die Plasmahypothese. Die Vergänglichkeit der Gärwirkung des Preßsaftes, welche durch konzentrierte Zuckerlösung einigermaßen paralysiert werden kann, scheint Abeles im Sinne der Enzymtheorie kaum verständlich; er findet es merkwürdig, daß nur alle vergärungsfähigen Zucker die Wirkung der peptischen Fermente auf die Diastase hindern sollten; aber die gärungsfähigen Zucker sind auch die leicht löslichen und auf die Konzentration der Lösung kommt hier alles an. Neue Bestimmungen über spezifisches Gewicht, Trockenrückstand, Glührückstand, Stickstoffgehalt und Gärkraft sind am Schlusse mitgeteilt. *Ld.*

Eduard Buchner und Rudolf Rapp. Alkoholische Gärung ohne Hefezellen[1]). — Bei fraktioniertem Auspressen der Hefe ist der später ausgequetschte *Preßsaft* wirksamer als der frühere. Nach Darstellung von 600 ccm Preßsaft aus 1200 g Hefe ist der Zymasevorrat der Hefezellen noch nicht erschöpft. Beim Filtrieren von Preßsaft durch Biskuitporzellan sind die ersten Filtrate wirksamer als die späteren. Für Rohrzucker sind bei Toluolzusatz und 23° Konzentrationen von 15 bis 30 Proz. bezüglich der Gärwirkung gleich günstig. Es wird vorgeschlagen, als Gärkraft eines getrockneten Preßsaftes die Gewichtsmenge Kohlendioxyd zu bezeichnen, welche 1 g desselben, gelöst in 7 ccm Wasser bei Zusatz von 30 Proz. Rohrzucker und 0,07 ccm Toluol, unter Einhaltung der gegebenen Versuchsanordnung und einer bestimmten Temperatur in 24 Stunden liefert. 20 ccm vorher nicht evakuierten Münchener Hefepreßsaftes lieferten ohne Zuckerzusatz nach 40 Stunden 0,06 g, nach 88 Stunden 0,1 g Kohlendioxyd. Eine geringe Gärwirkung des Preßsaftes gegen Stärke wurde konstatiert, lösliche Stärke und Dextrin werden zum Teil lebhaft vergoren. Glycose und Fructose werden durch frische Münchener untergärige Bierhefe gleich schnell vergoren. Bei Arsenitzusatz hängt die Erhaltung der Gärkraft von dem quantitativen Verhältnis zwischen Preßsaftstoffen und Arsenit ab. Die schädliche Wirkung des Arsenits auf die *Zymase* dürfte in einer Art chemischer Bindung bestehen, bei Gegenwart geeigneter Eiweißkörper tritt das Arsenit zuerst an diese und die Zymase wird verschont, auch Zuckerzusatz wirkt schützend, es bestehen also schon für einfache Enzyme mannigfache Gift- und Schutzwirkungen, wie viel kompliziertere Vorgänge mögen sich erst bei lebenden Organismen im Tierkörper abspielen. *Ld.*

[1]) Ber. 32, 2086—2094.

R. Albert. Über künstliche Anreicherung der Hefe an Zymase [1]). — Nach Hayduck läßt sich für Brauereizwecke unbrauchbar gewordene Hefe regenerieren, wenn man sie eine stickstoffarme Zuckerlösung vergären läßt; sobald die Gärung begonnen hat, leitet man filtrierte Luft durch. Bei Zimmertemperatur ist nach 24 Stunden die Gärung beendet, die Hefe setzt sich ab. Aus solcher gewaschenen Hefe wird ein Preßsaft von hoher Gärkraft gewonnen. Diese künstliche Anreicherung der Hefezelle an gärwirksamer Substanz läßt sich eher mit der Enzymtheorie, als mit der Plasmahypothese in Einklang bringen. *Ld.*

M. Cremer. Über Glycogenbildung im Hefepreßsaft [2]). — Aus frischer Hefe bereiteter *Preßsaft* enthält in der Regel merkliche Mengen von *Glycogen*, überläßt man ihn sechs bis zwölf Stunden sich selbst, so schwindet das Glycogen, gibt man dann 10 und mehr Prozent gärungsfähigen Zucker zu, so kann man in vielen Versuchen wieder Glycogen nachweisen, in anderen bleibt die Glycogenreaktion aus. Das neu aufgetretene Glycogen zeigt geringere Opalescenz, es dürfte dies mit der Inversion durch das diastatische Ferment der Hefe zusammenhängen. Für die Theorie der Vorgänge im Preßsaft folgt aus diesen Befunden: Lebt der Preßsaft in irgend einer Weise, so sind diese Versuche ohne weiteres verständlich, enthält er aber nur gelöste Substanzen, so zwingen diese zur Annahme synthetisierender Enzyme. Auf alle Fälle kann im Preßsaft über die Glycogenstufe eine Umwandlung von Lävulose in Dextrose stattfinden und das ist nicht unwichtig in bezug auf die Meinung, daß möglicherweise die Dextrose allein zu gären vermag. *Ld.*

A. Wróblewski. Über den Buchnerschen Hefepreßsaft [3]). — Der aus Handelshefe, sowie der aus Weinhefereinkultur ausgepreßte Saft vergären Zucker, beide Säfte zeigten keine wesentlichen Unterschiede. Formalin hebt die Gärkraft des Saftes auf. Salzsaures Hydroxylamin hemmt in kleinen Dosen, unterdrückt sie ganz in großen Dosen. Bei Zusatz von Nitrit entsteht Stickstoff, der Saft wirkt also denitrifizierend. Die im Boden stattfindende Reduktion der Nitrite ist ein rein chemischer Vorgang. Sehr kleine Mengen von Nitriten töten die Hefe, sie ist daher kaum den denitrifizierenden Organismen anzuordnen. Nitrate werden weder vom Preßsaft, noch von lebender Hefe reduziert,

[1]) Ber. 32, 2372—2374. — [2]) Daselbst, S. 2062—2064. — [3]) Centralbl. Physiol. 13, 284—297; Ref. Chem. Centr. 70, II, 672—673; vergl. JB. f. 1898, S. 2679.

sie wirken auf die Gärfähigkeit hemmend, kleine Mengen von Neutralsalzen scheinen die Gärfähigkeit zu steigern. Alkohol in großen Mengen hemmt die Gärfähigkeit. Das Invertin wird durch Sättigen des Saftes mit Ammoniumsulfat nur zum geringen Teil mechanisch niedergerissen, es kann daher nur den Proteosen oder Peptonen zugehören. Das Invertin wurde durch partielle Fällung mit Essigsäure gereinigt, es wird weder durch das proteolytische Enzym des Saftes, noch durch Trypsin angegriffen; Alkalien und Alkohol wirken schädlich auf dasselbe. Wróblewski kommt zu dem Schluß, daß der Zymase andere Eigenschaften zugeschrieben werden müssen, als den Enzymen. Die Zymase steht dem Protoplasma viel näher, sie ist zwar ein Ferment, nicht aber ein Enzym. *Ld.*

W. A. Osborne. Ein Beitrag zum Studium des Invertins[1]. — Das aus Hefe dargestellte, mit besonderer Sorgfalt gereinigte *Invertin* kann nach seinem Verhalten gegen Reagenzien nicht zu den Eiweißkörpern gezählt werden; die Elementaranalyse ergab im Mittel: C = 44,54 Proz., H = 6,52 Proz., N = 6,1 Proz. Diese Zusammensetzung ist der des Chitins ähnlich. Das Invertin liefert beim Kochen mit Salzsäure eine reduzierende Substanz, die wahrscheinlich Traubenzucker ist. Es ist demnach möglich, daß das Invertin mit dem Chitin in eine Gruppe gehört. *Ld.*

J. Laborde. Über die Unterschiede in der Bildung von Glycerin bei der geistigen Gärung des Zuckers[2]. — Die Menge des aus einer bestimmten Zuckermenge bei der geistigen Gärung entstehenden *Glycerins* ist nicht konstant, sie hängt ab von der Heferasse, von der Konzentration der Zuckerlösung, von dem Säuregehalt der Flüssigkeit, von der Temperatur und von der Art des vergärenden Zuckers. Das Verhältnis zwischen Glycerin und vergorenem Zucker ändert sich fortwährend im Verlaufe der Gärung, dies mag durch die Alkoholzunahme und durch die Hefevermehrung erklärt werden. *Ld.*

Georges Jacquemin. Neue Beobachtungen über die Entwickelung aromatischer Stoffe bei der alkoholischen Gärung in Gegenwart gewisser Stoffe[3]. — Die Beobachtungen, daß bei der *alkoholischen Gärung* in Gegenwart gewisser Blätter aus den in ihnen enthaltenen Glycosiden durch die Diastase der Hefe aromatische Substanzen abgespalten werden, wurden nun praktisch bei der Weinproduktion verwertet. Jacquemin erzeugt aus Wein-

[1]) Chem. News 79, 277—280; Zeitschr. physiol. Chem. 28, 399—425. — [2]) Compt. rend. 129, 344—347. — [3]) Daselbst 128, 369—371.

blättern guter Sorten einen Extrakt, den er in kleinen Mengen dem Most zusetzt und erzielt dadurch unter Verwendung ausgesuchter, guter Heferassen eine wesentliche Verbesserung der Weine. *Ld.*

R. Lépine und Martz. Über die günstige Wirkung des Pankreas auf die alkoholische Gärung [1]. — Wird zu einer Mischung von Zuckerlösung und Hefe ein Stück *Pankreas* zugesetzt, das vorher einige Minuten in siedendem Wasser gehalten wurde, so erfolgt lebhaftere Gärung, als bei den Versuchen ohne Pankreaszusatz; wird das Pankreas, bevor man es dem Tiere entnimmt, elektrisch gereizt, so ist die Wirkung noch günstiger. Dieser Einfluß des Pankreas wird dem in demselben enthaltenen Pepton zugeschrieben. Ungekochtes Pankreas beeinflußt die Gärung ungünstig, weil das Trypsin die Hefe angreift. *Ld.*

A. Bau. Über Gärversuche mit Trehalose [2]. — Die Spaltung der *Trehalose* in d-Glycose durch Hefe geht ziemlich unregelmäßig vor sich. Hefe vom Typus der untergärigen Frohbergshefe hydrolysierte in zwei Fällen nicht, in drei Fällen leicht; da Invertin und Melibiase in der Hefe nachgewiesen wurden, so muß das Trehalose spaltende Enzym anders geartet sein, als die gewöhnlichen Enzyme. Trehalose wurde vergoren durch die Hefen: untergär. Saaz, obergär. Frohberg, obergär. Saaz, Logos, ellipsoideus II, Pastorianus I, II, III und Monilia candida, während eine Lactose spaltende Hefe die Trehalose nicht nennenswert, Pombe und Saccharomyces apiculatus kaum oder gar nicht spalteten. Die Vergärung von Trehalose ähnelt dem Gärverlauf von Monilia in Rohrzuckerlösung, nur ist sie noch träger. Invertin verändert Trehalose nicht. In den echten Hefen kann man Trehalose nicht annehmen. Soll Trehalose vergoren werden, so muß sie vorher in d-Glycose zerlegt werden. Bau schreibt die Hydratisierung der Trehalose dem Protoplasma oder dessen Bestandteilen zu. *Ld.*

G. Cuboni und A. Pizzigoni. Neuer Beitrag zum Studium der Fermente des Weines [3]. — Die *Fermente des Weines* vom Typus Saccharomyces ellipsoideus geben Kolonien mit glattem Rand oder Kolonien mit verzweigtem Rand, nach der Methode von Lindner kultiviert, geben sie Riesenkolonien, welche glatt oder strahlig gekräuselt sind. Die Fermente, welche morphologisch verschiedene Kolonien geben, unterscheiden sich auch

[1]) Compt. rend. 128, 904—906. — [2]) Wochenschr. Brauerei 16, 305—306; Ref. Chem. Centr. 70, II, 130—131. — [3]) Staz. sperim. agrar. ital. 32, 417—431.

durch ihre verschiedenen zymogenen Eigenschaften. Diese Fermente, in den gleichen sterilisierten Most ausgesäet, liefern Weine, die sich voneinander durch Alkoholgehalt, Säuregehalt, Farbe und Klärung merklich unterscheiden. In den Weinen finden sich anscheinend Fermente (Tunisia), welche nur spurenweise alkoholische Gärung hervorrufen und die Tätigkeit der zugesetzten normalen Alkoholfermente hindern. *Ld.*

Müller-Thurgau. Einfluß der zugespitzten Hefe (Saccharomyces apiculatus) auf die Gärung der Obst- und Traubenweine[1]. — Frühere Versuche hatten gelehrt, daß die in Obst- und Traubensäften regelmäßig vorkommenden Saccharomyces apiculatus-Zellen die Weingärung hemmen und die Qualität des Weines beeinträchtigen; der hemmende Einfluß ist nach neuen Versuchen um so größer, je schwächer die Reinhefe ist. Die Verzögerung der Gärung wird durch Wachstumshemmung der eigentlichen Weinhefe und durch Schwächung der Gärkraft der einzelnen Hefezellen bewirkt. Bei Gegenwart von Saccharomyces apiculatus findet Abnahme der nicht flüchtigen und Zunahme der flüchtigen Säuren statt. Die Prüfung von sieben verschiedenen Rassen von der zugespitzten Hefe ergab, daß sich im Gärverlaufe große Unterschiede zeigen. *Ld.*

Henry E. Armstrong. Symbiotische Gärung. Chemische Ansichten über sie[2]. — Es wird versucht, an verschiedenen Beispielen eine Erklärung der chemischen Vorgänge bei symbiotischen Gärungen zu geben. *Ld.*

Arthur L. Stern. Die Ernährung der Hefe[3]. — Hierüber wurde im vorigen Jahre aus anderer Quelle berichtet[4]. *Ld.*

C. Wehmer. Über die Wirkung einiger Gifte auf Hefe und Gärung[5]. — Verfasser berichtet über einen Vergleich der Wirkung von arsenigsaurem Kalium und Natrium mit der von Formalin, Sublimat, Benzoësäure, Chloroform, den Einfluß der Konzentration des arsenigsauren Salzes und über den Einfluß der Hefemenge auf die Gärfähigkeit arsenithaltiger Würzen. Die arsenigsauren Salze stehen hier als Gifte weit hinter dem Formalin und Sublimat, selbst hinter der Benzoësäure; allerdings heben 1 bis 2 Proz. Arsenit die Vermehrung der *Hefe* auf und verzögern den Stoffwechsel, doch hindern sie nicht die Umsetzung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure und wirken nur langsam tötend auf

[1] Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. 5, II, 684—685. — [2] Chem. News 80, 175—176. — [3] Chem. Soc. J. 75, 201—207. — [4] JB. f. 1898, S. 2685. — [5] Chemikerzeit. 23, 163—165.

die Zelle. Der Zusatz solcher Arsenitdosen vermag demnach die etwaige Mitwirkung lebenden Plasmas nicht auszuschließen. *Ld.*

Carl Boettinger. Studien über Hefe[1]). — Es wurden Gärversuche mit Traubenzuckerlösung und *Hefe* unter Zusatz von Kalk und Kupfervitriol angestellt, in allen Versuchen trat Zerstörung des Zuckers ein, bei Zusatz von Kalk resp. Kupfervitriol allein trat keine Kohlensäureentwickelung auf. Glyoxylsäure, sowie Brenztraubensäure wirken auf die Hefe gärungshemmend; im Gärungsprodukte findet sich etwas Oxalsäure, ferner finden sich penetrant aromatisch riechende Stoffe darin, beim Eindampfen der Flüssigkeit tritt intensiver Weingeruch auf. *Ld.*

Carl Boettinger. Studien über Hefe. II. Mitteilung[2]). — Traubensaft mit Zucker versetzt, schimmelt weniger als reiner Traubensaft; der Schimmel hindert die Gärung. Es wurden noch Gärversuche unter Anstellung folgender Zusätze angestellt: Glyoxylsäure, Brenztraubensäure, Paraldehyd, Aceton; ferner nebst Zusatz je einer kleinen Menge von Oxalsäure: Essigsäure, Benzaldehyd, Glycolsäure, Weinsäure, Oxalsäure, Citronensäure. Die Luft hatte freien Zutritt. Die meisten Proben überzogen sich mit einer Kahmhaut. Sämtliche Säuren entwickeln Geruch, jedesmal von anderer Tönung und Intensität. *Ld.*

James O'Sullivan. Über die hydrolysierende und gärungserregende Wirkung der Hefe[3]). — Zwischen hydrolytischer und gärungserregender Wirkung der Hefe besteht ein Unterschied. Die Kurve, welche Verlauf und Geschwindigkeit der hydrolytischen Wirkung ausdrückt, hängt von den Zucker- und Hefemengen ab. Die Hefe wirkt auf Dextrose gärungserregend gleich schnell ein, ob das Verhältnis 20:1 oder 100:1 ist. Dumas' Gesetz von der Geschwindigkeit der Vergärung muß lauten: Die Geschwindigkeit der Vergärung von Maltose und Dextrose wird durch Vergrößerung des Verhältnisses von Hefe zu den beiden Zuckern beschleunigt, die Beschleunigung steht aber nicht im Verhältnis zur vergrößerten Hefegabe. Adrian J. Brown[4]) hat gezeigt, daß über ein gewisses Maß an Hefe hinaus die in gleichen Zeiten vergorenen Zuckermengen nicht im Verhältnis zur Hefezunahme stehen, und daß Hefezellen im ersten Stadium des Wachstums Zucker rascher vergären als später. O'Sullivan meint, daß Browns Ergebnisse einen anderen Schluß gestatten; es scheint, daß durch Vergrößern

---

[1]) Chemikerzeit. 23, 313. — [2]) Daselbst, S. 645. — [3]) J. of the Fed. Inst. of Brew. 5, 161—175; Ref. Chem. Centr. 70, 130; vergl. auch JB. f. 1898, S. 2682. — [4]) JB. f. 1890, S. 2821.

der Hefegabe in einem bestimmten Volumen der zur vergärenden Lösung über einen noch nicht bekannten Grenzwert hinaus das Gärungsvermögen vermindert werden kann. Das Gärungsvermögen einer Hefezelle wäre daher die Zuckermenge, welche von derselben innerhalb ihrer Lebensdauer vergoren werden kann. *Ld.*

O. Emmerling. Verhalten von Glycerinaldehyd und Dioxyaceton gegen Hefe [1]). — Weder Glycerinaldehyd noch Dioxyaceton werden durch gewöhnliche Brauerei- oder Brennereihefe oder Reinhefen vergoren; ebenso verhält sich das von Grimaux [2]) aus dem Glycerin durch Platinschwarz erhaltene frische Oxydationsprodukt, während nach längerem Aufbewahren dasselbe vergärt, offenbar infolge der Bildung eines Zuckers mit sechs Kohlenstoffatomen. *Ld.*

Jean Effront in Brüssel. Verfahren zur Gewöhnung von Hefe an die Dextringärung. [D. R.-P. Nr. 102631] [3]). — Man läßt die *Hefe* in zahlreichen Wiederholungen eine Zuckerlösung, welcher Nährstoffe, die keinen organischen Stickstoff (z. B. Kaliumnitrat und Aldehyd) enthalten, zugesetzt wurden, vergären. Nun steigert man die Menge jener Stoffe bis zur Maximalgrenze und läßt dann die Hefe in solchen Lösungen mit allmählich steigendem Dextringehalt und fallendem Zuckergehalt vergären, bis man schließlich bei endlichem Fortlassen des Zuckergehaltes die vergorene Maische zur Vergärung technischer Dextrinmaische verwenden kann. *Sd.*

Emile de Meulemeester in Brüssel. Verfahren zur Gewinnung des Protoplasmas der Hefe. [D. R.-P. Nr. 105629] [4]). — Die zunächst gewaschene und gesiebte Hefe wird in gepreßtem Zustande mit Gummi arabicum im Verhältnis von 100:(8 bis 30) in Pulverform oder in wässeriger Lösung gemischt. Das durch die Wirkung des Gummis verflüssigte Gemisch läßt man bei einer Temperatur von 4 bis 30° vergären und trennt das ausgeschiedene *Protoplasma von den Hefezellen.* *Sd.*

K. Kleinschmidt jr. in Hannover. Verfahren zur Herstellung eines Nährpräparates aus Hefe und Fett. [D. R.-P. Nr. 105572] [5]). — Die mit Fett und Kochsalz geschmolzene Hefe wird auf 150° und darüber erhitzt. *Sd.*

Henry Leffmann. Verdauungsfermente mit besonderer Rücksicht auf die Wirkungen der Konservierungsmittel [6]). — Die

[1]) Ber. 32, 542—544. — [2]) Compt. rend. 104, 1276; JB. f. 1887, S. 1355. — [3]) Patentbl. 20, 479. — [4]) Daselbst, S. 982. — [5]) Daselbst, S. 930. — [6]) J. Frankl. Inst. 147, 97—106.

Versuche, welche mit Diastasen verschiedener Herkunft und mit Arrow-root-Stärke angestellt wurden, ergaben folgendes. Salicylsäure hindert die Wirkung der meisten Enzyme, besonders die der amylolytischen, benzoësaures Natrium ist ohne nennenswerte Wirkung, Borsäure und Borax hindern nur wenig die amylolytische und die proteolytische Verdauung. β-Naphtol hindert die Wirkung der Malzdiastase, aber nur unbedeutend die Wirkung der Taku- und Pankreasdiastase. Es hindert entschieden die peptische und pankreatische Eiweißverdauung. Fluornatrium hindert nur wenig die amylolytische Wirkung, Kieselfluornatrium hindert entschieden die Wirkung des Pankreas. Salicylsäure hindert nicht bedeutend die Eiweißverdauung. Es ist nicht leicht, die Konservierungsmittel von dem Gebrauch bei der Herstellung von Lebensmitteln ganz auszuschließen; diejenigen, welche die Verdauung am wenigsten stören, könnten geduldet werden, in dieser Hinsicht kämen Borsäure und benzoësaures Natrium in Betracht, das letztere verdient den Vorzug. *Ld.*

Dienert. Über die Sekretion der Diastasen[1]). — Die Hefen zersetzen Galactose nur dann in Alkohol und Kohlensäure, wenn sie an diesen Zucker akklimatisiert sind. Diese Akklimatisation vermehrt die Sekretion gewisser *Diastasen*, welche Lactose und Melibiose in Galactose und Glycose zersetzen. *Ld.*

F. Kübel. Über die Einwirkung verschiedener chemischer Stoffe auf die Tätigkeit des Mundspeichels[2]). — Die diastatische Wirkung des *Speichels* auf Stärke wird durch viel Kochsalz gehemmt, die Verzuckerung dicker Stärkegemische wird durch kleine Kochsalzmengen gefördert. Bei gleicher Molekularkonzentration fördert Fluornatrium die Verzuckerung am meisten, dann folgen Chlornatrium, Bromnatrium, Jodnatrium; die Kalisalze unterstützen die Speichelwirkung besser als die Natriumsalze; selbst der geringste Gehalt an Basen schädigt die Wirkung, Säuren in Konzentrationen von $^1/_{500}$ Normal fördern in hohem Grade; stärkere Konzentrationen wirken hemmend. Solange im Magen die Reaktion nur schwach sauer ist, wird die diastatische Wirkung des verschluckten Speichels zur Geltung kommen. *Ld.*

Ernst Weinland. Über Lactase des Pankreas (nebst einer Notiz über die Spaltung des Milchzuckers durch Citronensäure)[3]). — Wässerige Extrakte des Pankreas vom Hunde spalten Milch-

[1]) Compt. rend. 129, 63—64. — [2]) Pflügers Archiv 76, 276—305; Ref. Chem. Centr. 70, II, 345. — [3]) Zeitschr. Biol. 38, 606—617; Ref. Chem. Centr. 70, II, 1002—1003.

zucker in Dextrose und Galactose, diese Eigenschaft nimmt nach Verfütterung von Milchzucker zu. Nach der Einwirkung von Citronensäure auf Milchzucker erhält man mit Phenylhydrazin Lactosazon, dem die Osazone von Dextrose und Galactose beigemengt sind. *Ld.*

Frederick C. Newcombe. Celluloseenzyme[1]). — Das Extrakt von Aspergillus Oryzae greift den Cellulosevorrat stärker an, als die Stärke, ähnlich verhält sich das Enzym aus den Kotyledonen von jungen Lupinus albus und das Enzym der Kotyledonen von jungen Phönix dactylifera. Das Enzym aus dem Endosperm von Phönix löst stark Cellulose auf, ist aber weniger wirksam auf Stärke als das Enzym von Lupinus, und noch weniger als das Enzym der Phönixkotyledonen. Selbst das sehr verdünnte Enzym aus Gerstenmalz, als auch das aus den erwähnten Pflanzen greift den Cellulosevorrat an, bei weitergehender Verdünnung nimmt die Wirkung ab. Bei der Wirkung aller genannten Fermente werden die Zellumhüllungen zuerst durchscheinend, dann erfolgt Lösung. Die Enzyme von Lupinus und Phönix können wegen ihrer geringen Wirkung auf Stärke und ihrer starken Wirkung auf Cellulose als *Cytase* betrachtet werden und nicht als Diastase. *Ld.*

Charles und Georges Tanret. Über die Rhamninase und das Xanthoramnin[2]). — Das Optimum der Temperatur für die spaltende Wirkung der *Rhamninase* auf das Glycosid *Xanthorhamnin* liegt bei 70°, bei 85° wird sie unwirksam. Das Xanthorhamnin wird auch durch Wasser bei 50° zersetzt, es scheidet sich ein neues Glycosid ab, die Lösung zeigt dann ein stärkeres Drehungsvermögen. Es scheinen also, wie schon Schützenberger angenommen hat, zwei Xanthorhamnine zu existieren. *Ld.*

Ch. Cornu. Über die oxydierenden Fermente des Weinstockes[3]). — Cornu hat in französischen und amerikanischen Weinstöcken *Aëroxydasen* nachgewiesen, deren Wirksamkeit von der Sorte und der Jahreszeit beeinflußt wird. *Ld.*

Ph. Vadam. Oxydierende Fermente des Helleborus[4]). — In den frischen Zweigen und Blättern von *Helleborus foetidus* wurde ein oxydierendes Ferment nachgewiesen. *Ld.*

E. Lépinois. Notiz über die oxydierenden Fermente des Aconitum und der Belladonna[5]). — Blätter und Wurzeln von *Aconitum Napellus* und von *Atropa belladonna* enthalten *Oxydasen*,

[1]) Annals of Botany 13, 19; Ref. Chem. Centr. 70, II, 129. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 21, 1073—1075. — [3]) J. Pharm. Chim. [6] 10, 342—343. — [4]) Daselbst [6] 9, 515—516. — [5]) Daselbst, S. 49—52.

welche Sauerstoff (aus der Luft) auf gewisse Bestandteile derselben übertragen und dadurch Farbe und Zusammensetzung der aus ihnen bereiteten Medikamente verändern können. *Ld.*

Gabriel Roux. Über eine Oxydase, welche das vom Colibacillus ausgeschiedene Pigment erzeugt[1]). — Der Colibacillus scheidet eine Oxydase aus, welche bei Gegenwart von Sauerstoff in einem Artischockenleim-Nährboden, sowie in einem Leimhydrochinon-Nährboden intensive Färbungen hervorruft. *Ld.*

E. Abelous und E. Gérard. Über das Vorkommen eines löslichen, die Nitrate reduzierenden Fermentes im tierischen Organismus[2]). — In der Mehrzahl der tierischen Organe existiert ein lösliches Ferment, welches Nitrate zu Nitriten zu reduzieren vermag. *Ld.*

E. Abelous und E. Gérard. Über das Vorkommen eines löslichen, reduzierenden Fermentes im tierischen Organismus. Reduktionsvermögen der Organextrakte[3]). — Das Ferment reduziert nicht nur Nitrate, es entfärbt Methylenblau und scheint aus Buttersäure Butyraldehyd zu bilden. *Ld.*

E. Abelous und E. Gérard. Über das Zusammenvorkommen eines reduzierenden und eines oxydierenden löslichen Fermentes in den tierischen Organen[4]). — In den wässerigen Auszügen der Niere des Pferdes existiert neben dem reduzierenden auch ein oxydierendes lösliches Ferment, dessen Gegenwart einen Anteil der durch das reduzierende Ferment gebildeten Reduktionsprodukte zum Verschwinden bringt. *Ld.*

Ivar Bang. Über Parachymosin. (Vorläufige Mitteilung)[5]). — Die gewöhnlichen Pepsinpräparate enthalten ein Labferment, dessen Wirkung bei Behandlung der Präparate mit 0,2 bis 0,4 proz. Salzsäure bei 39 bis 40° und Neutralisation mit Alkali verschwindet, nach Neutralisation mit kohlensaurem Kalk aber erhalten bleibt. Dieses vom Chymosin verschiedene Labferment nennt Bang *Parachymosin.* Die Wirkung desselben wird durch Verdünnen seiner Lösung mit Wasser mehr geschwächt, als die der Chymosinlösung, Chlorcalcium beschleunigt die Wirkung mehr, als beim Chymosin, gegen Wärmewirkung ist schwach saure Parachymosinlösung widerstandsfähiger als Chymosinlösung, dagegen genügt schon ein Alkaligehalt von 0,01 Proz., um das Parachymosin bald zu zerstören. Durch diese Reaktionen kann man Parachymosin und Chymosin

---

[1]) Compt. rend. 128, 693—695. — [2]) Daselbst 129, 56—58; J. Pharm. Chim. [6] 10, 103—105. — [3]) Compt. rend. 129, 164—166; J. Pharm. Chim. [6] 10, 169—172. — [4]) Compt. rend. 129, 1023—1025. — [5]) Deutsche med. Wochenschr. 25, 46—47; Ref. Chem. Centr. 70, I, 700—701.

trennen. Das Parachymosin ist das Labferment des Schweinemagens, es findet sich im menschlichen Magensaft als einziges Labferment; im Magen des Kalbes und der Fische findet sich Chymosin. *Ld.*

Ed. v. Freudenreich und R. Steinegger. Über die Verwendung von Kunstlabpräparaten bei der Käsefabrikation[1]. — Versuche haben ergeben, daß die Kunstlabpräparate, wenn sie ähnlich, wie das Naturlab, mit gesäuerter Schotte bereitet werden, sich gerade so gut zur Käsefabrikation eignen, wie die Naturlabpräparate. Bekannt ist, daß die Kunstlabpräparate manche Vorzüge haben, so die stete Gleichmäßigkeit, die saubere Bereitungsweise u. s. w. *Ld.*

A. Briot. Über das Vorkommen einer die Wirkung des Labs auf die Milch hindernden Substanz im Blute der Tiere[2]. — Das normale Blutserum vieler Tiere hindert die Labgerinnung der Milch durch ein in demselben enthaltenes Enzym. Das Serum verschiedener Tiere wirkt in dieser Hinsicht quantitativ verschieden; durch wiederholte Labeinspritzungen wird diese Wirkung des Blutes der Tiere erhöht. *Ld.*

L. Camus und E. Gley. Zu der das Lab hindernden Wirkung des Blutserums[3]. — Camus und Gley erinnern daran, daß sie schon früher[4] konstatiert haben, daß das Blutserum die Wirkungen des *Labs*, des *Pepsins* und des *Trypsins* hindert. *Ld.*

V. Harlay. Bemerkungen über die Wirkung der Hitze auf das Pepsin[5]. — Längere Einwirkung von Hitze vermindert die Wirksamkeit des *Pepsins.* Bei ungefähr 68° wird das Pepsin in wässeriger Lösung zerstört, schon bei 60° wird die Lösung bedeutend weniger wirksam. In rein wässeriger Lösung scheint das Pepsin gegen Wärme widerstandsfähiger zu sein, als in physiologischen Lösungen. *Ld.*

Jean Effront. Über das Lösungsvermögen des Pepsins[6]. — Das *Pepsin* vermag analog der Amylase zu lösen und zu hydratisieren. Um das Lösungsvermögen des Pepsins zu ermitteln, werden kleine Mengen desselben einerseits bei Gegenwart von Salzsäure, andererseits bei Gegenwart von Schwefelsäure geprüft; es zeigte sich, daß das Lösungsvermögen von der verwendeten Säure und von der Verteilung des Eiweißkörpers und von anderen Bedingungen abhängt. Um die Wirksamkeit des Pepsins zu er-

---

[1]) Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. 5, II, 14—16. — [2]) Compt. rend. 128, 1359—1361. — [3]) Compt. rend. 128, 1416—1417. — [4]) Compt. rend. Soc. biolog. 1897, S. 825. — [5]) J. Pharm. Chim. [6] 10, 105—108. — [6]) Bull. soc. chim. [3] 21, 683—691.

mitteln, wird geronnenes Hühnereiweiß fein verteilt, mit angesäuertem Wasser und Pepsinlösung auf eine bestimmte Temperatur gebracht und dann die Zeit gemessen, welche verstreicht, bis die Flüssigkeit vollkommen klar wird. Das Optimum der Temperatur liegt bei 65°, über dieser Temperatur wird das Pepsin zerstört. Es wurde auch der Einfluß verschiedener Substanzen auf die Pepsinwirkung untersucht; Sulfate verzögern die Wirkung, Chloride weniger, Coffeïn begünstigt die Peptonisation, nicht aber die Lösung, geringe Mengen von Antipyrin verzögern nicht, desgleichen Fettsäuren und Alkohole, Salicylsäure verzögert bedeutend, ebenso Fluorammonium. *Ld.*

Jean Effront. Über die Bestimmung der Verdauungsprodukte des Pepsins [1]. — Tannin-Weinsäure eignet sich zur Abscheidung der Proteosen von den Peptonen. Effront basiert darauf die Analyse der Peptonisierungsprodukte und führt diese, wie folgt, aus: 1. Bestimmung des *Gesamtstickstoffs.* 2. *Gesamteiweißstoffe*; die betreffende Lösung wird mit Phosphorwolframsäure ausgefällt, in dem Niederschlage wird der Stickstoff bestimmt, der Stickstoffwert, mit 6,25 multipliziert, gibt das Gesamteiweiß. 3. *Syntonine.* Man fällt das Gesamteiweiß einerseits in der ursprünglichen Lösung mit Phosphorwolframsäure, andererseits in dem Filtrat von dem beim Neutralisieren entstandenen Niederschlage. Die Differenz des Stickstoffgehaltes beider Phosphorwolframsäure-Niederschläge entspricht dem Stickstoff der Syntonine. 4. *Proteosen.* Diese werden mit Tannin-Weinsäure gefällt, im Niederschlage wird der Stickstoff bestimmt. Aus dem Filtrate werden 5. die *Peptone* mit Phosphorwolframsäure gefällt. Aus den Resultaten der Untersuchungen kann man schließen, daß bei der Spaltung der Eiweißstoffe durch Pepsin erst Proteosen, aus diesen Peptone und aus diesen noch weitere Spaltungsprodukte entstehen. *Ld.*

F. Keppler. Über den Wirkungswert von Pepsin und Pankreatin bei Gegenwart von Borsäure [2]. — Keppler schließt aus seinen Versuchen, daß weder Borax noch Borsäure in Nahrungsmitteln die Verdauungsfermente in bezug auf ihre chemische Wirksamkeit nachteilig beeinflussen. *Ld.*

E. Laborde. Einfluß einiger Alkohole auf die Verdauung der Eiweißkörper durch Pepsin oder Trypsin [3]. — Isobutylalkohol, Glycerin, sowie Äpfelsäure in kleinen Dosen beschleunigen die

[1]) Chemikerzeit. 23, 770—771 u. 783—784. — [2]) Pharm. Centr.-H. 40, 17—21; Ref. Chem. Centr. 70, I, 499—500. — [3]) J. Pharm. Chim. [6] 10, 484—488.

Pepsinverdauung, Methylalkohol scheint dies in sehr geringem Maße auch zu tun, dagegen verzögern dieselbe: Äthylalkohol, die Propylalkohole, Milchsäure, Weinsäure, Mannit und Glycose. Die *Trypsinverdauung* wird durch Methylalkohol, Isobutylalkohol, Glycerin und Glycose günstig beeinflußt, dagegen durch Äthylalkohol, Propylalkohol, Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Mannit verzögert. *Ld.*

V. Harlay. Einige Beobachtungen in bezug auf die Pepsin- und Pankreatinverdauung des Albumins [1]). — Versuche, welche mit koaguliertem Hühnereiweiß analog denen mit Fibrin [2]) angestellt wurden, haben ergeben, daß das koagulierte *Albumin* schwieriger verdaut wird als das Fibrin, und daß das frische, nicht koagulierte Albumin gegen die Verdauungsfermente noch widerstandsfähiger ist, als das koagulierte. *Ld.*

V. Harlay. Unterscheidungsmerkmale der Produkte der Pepsinverdauung und der Pankreatinverdauung des Fibrins [3]). — Die Pepsinverdauung, sowie die Pankreasverdauung des *Fibrins* ist nicht beendet, wenn die filtrierte, erkaltete Flüssigkeit durch Salpetersäure nicht mehr gefällt wird. Die durch den Saft der Russula delica erzeugte rotschwarze Färbung ist spezifisch für das *Tyrosin*; wenn dieselbe auftritt, kann man das Tyrosin darstellen oder wenigstens unter dem Mikroskope nachweisen. Der Saft von Russula delica gibt mit den Peptonen der Pepsinverdauung eine grüne Färbung, mit den Peptonen der Pankreasverdauung die Tyrosinreaktion. *Ld.*

V. Harlay. Über zwei neue Reaktionen zur Unterscheidung der Verdauungsprodukte durch Pepsin und durch Pankreatin [4]). — Die *Tyrosinase* von Russula delica erzeugt in Pankreatinpeptonen Rot-, später Schwarzfärbung, in Pepsinpeptonen rötliche Färbung, später Grünfärbung; auf Zusatz einiger Tropfen Ammoniak geht das Grün in Rot und dieses beim Ansäuern wieder in Grün über. Setzt man zur Flüssigkeit von einer Pankreasverdauung des Fibrins oder Albumins einige Tropfen Bromwasser, so tritt Rotfärbung auf, mehr Bromwasser erzeugt einen braunvioletten Niederschlag. Bei der von der Pepsinverdauung herrührenden Flüssigkeit erzeugt Überschuß von Bromwasser einen gelben Niederschlag. *Ld.*

C. Schuyten. Beitrag zur Kenntnis des Magenchemismus [5]). — Versuche über den Nachweis freier Salzsäure im Magensafte

---

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 9, 424—428. — [2]) Siehe das folgende Referat. — [3]) J. Pharm. Chim. [6] 9, 225—232. — [4]) Daselbst, S. 468—470. — [5]) Belg. Acad. Bull. [3] 37, 776—788.

haben ergeben, daß von den hierzu gebräuchlichen Reagenzien das Reagens von *Boas* (Resorcin und Zucker) am geeignetsten ist. Versuche über die Einwirkung von Kohlensäure, sowie von verschiedenen Fettsäuren auf Chlorkalium und Chlornatrium ergaben, daß dabei isolierbare Mengen von Salzsäure nicht entstehen. *Ld.*

V. Harlay. Bemerkungen über die Wirkung der Hitze auf das Trypsin[1]). — Trockenes *Trypsin* erleidet durch mehrstündiges Erhitzen auf 100° keine Einbuße seiner Wirksamkeit. In wässeriger Lösung wird das Trypsin nahe bei 60° zerstört, schon bei 55° wird seine Wirkung verringert. *Ld.*

Wl. Gulewitsch. Über das Verhalten des Trypsins gegen einfachere chemische Verbindungen[2]). — Folgende Verbindungen wurden auf ihr Verhalten gegen *Trypsin* untersucht: *Phenetol*, *Äthylanilin*, *carbanilsaures Äthyl*, *Phenacetin*, *Diphenylharnstoff*, *Sulfocarbanilid*, *Acetylharnstoff*, *Biuret*, *Acetanilid*, *o-Acettoluid*, *Sulfanilsäure*, *Hippursäure*, *Anilid der Phenoxylessigsäure*, *o-Acetylamidobenzoësäure*, *Salol*, *Essigsalicylsäure*, *Diacetylamidophenol*, *Salicylsäureanilid*, *Acetylphenylhydrazin*. Die Versuche haben bezüglich einer Spaltung negative Resultate geliefert mit Ausnahme der Versuche mit *p-Diacetylamidophenol*, bei denen konstant ein Plus an Essigsäure gefunden wurde. Da diese Substanz aber schon beim Digerieren mit Soda allein merklich zersetzt wird, so muß das Urteil mit Vorbehalt ausgesprochen werden. *Ld.*

Claudio Fermi und Buscaglio[illegible] Die proteolytischen Enzyme im Pflanzenreiche[3]). — Mit einer Methode der Gelatineverflüssigung wurde zunächst die Verbreitung der *proteolytischen Enzyme* im Pflanzenreiche untersucht. In Pilzen, Algen, Flechten, bei Phanerogamen im Milchsaft, in Pflanzensäften, Stämmen, Ästen, Blättern, Wurzeln, Knollen, Wurzelknollen, Zwiebeln, Blumen, Früchten, Samen und keimenden Samen, bei schmarotzenden und fleischfressenden Pflanzen wurde mehr oder weniger häufig die Anwesenheit von proteolytischem Enzym konstatiert. In einigen Pflanzen, welche reich an solchem Enzym sind, ist dasselbe schon zur Zeit des Keimens enthalten, es kann schon in den ersten Evolutionsstadien des Embryo auftreten. Die Bedingungen, die das Auftreten der proteolytischen Enzyme in einem gewissen Organe oder einer gewissen Pflanze zulassen, sind mit

---

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 10, 166—169. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 27, 540—556. — [3]) Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. II, 5, 24—27, 63—66, 91—95, 125—134, 145—158.

wenigen Ausnahmen von der Wachstumsaktivität, dem Saprophytismus und Parasitismus abhängig. Es wurden schließlich die Eigenschaften der proteolytischen Fermente untersucht, und zwar ihre Wirkung auf die proteïschen Krystalloide und andere Körper, ihre Widerstandskraft in Gegenwart von Wasser und im trockenen Zustande, die Wirkung von Licht, Wärme, Elektrizität auf dieselben, endlich die Wirksamkeit in Gegenwart von Säuren und Alkalien. *Ld.*

Boleslaw de Verbno Lasczynski. Über das Vorkommen eines peptonisierenden Enzyms (Peptase) im Malz und Versuche zur Trennung der stickstoffhaltigen Bestandteile in Malz, Würze und Bier[1]). — Die Resultate der Untersuchung lassen sich, wie folgt, zusammenfassen: 1. Ein *peptonisierendes Enzym (Peptase)* ist im Malz nicht nachzuweisen; ebensowenig finden sich nachweisbare Mengen von Peptonen in Malz, Würze und Bier. 2. Es sind die stickstoffhaltigen Verbindungen in Malzauszügen, Würze und Bier zwecks quantitativer Trennung und Bestimmung in koagulierbare Eiweißkörper, Albumosen und Amide eingeteilt worden, wobei man erstere durch Koagulation unter Druck, die Albumosen durch Aussalzen mit Zinksulfat und aus den Amiden die Xanthinkörper durch Natriumbisulfit und Kupfersulfat ausfällt und die hierbei erhaltenen Stickstoffzahlen (nach Kjeldahl) in Rechnung zieht. Der Rest des löslichen Gesamtstickstoffs entfällt auf die unbestimmbaren Amide. 3. Es wurde festgestellt, daß a) die Phosphorwolframsäure Albumine, Albumosen, Xanthinkörper so gut wie quantitativ ausfällt neben einem Teile der „anderweitigen“ Amide; daß b) Kupferoxydhydrat Albumine quantitativ, Albumosen und Amide nur teilweise fällt. Ein mäßiger Dextringehalt der Flüssigkeit wirkt störend auf die Genauigkeit der Resultate. Phosphorwolframsäure und Kupferoxydhydrat sind demnach unzuverlässig, die durch dieselben erhaltenen Stickstoffmengen liefern keine Anhaltspunkte, da sie den verschiedensten Körperklassen angehören. 4. Das Verfahren von Krüger zur Bestimmung der Xanthinkörper in tierischen Flüssigkeiten scheint auch zur Bestimmung dieser Körper in Malzauszügen, Würze und Bier geeignet zu sein. *Ld.*

W. Loé. Enthält das Malz ein peptonisierendes Enzym? [Beiträge zur Peptasefrage][2]). — Das Resultat der Arbeit wird in folgende Sätze zusammengefaßt: 1. Ein eiweißlösendes Enzym im

---

[1]) Zeitschr. ges. Brauw. 22, 71—73, 83—86, 123—129, 139—143. — [2]) Daselbst, S. 212—214.

Malz existiert nicht. 2. Die im Malz vorhandenen, im Wasser löslichen Eiweißkörper werden während des Keimungsprozesses gebildet; es ist daher wahrscheinlich, daß die Menge der in Lösung gegangenen Stoffe von der Art und Dauer der Extraktion abhängig ist. *Ld.*

O. Emmerling. Über Spaltpilzgärungen[1]). — Der *Bacillus lactis aërogenes* zersetzt Äpfelsäure, wobei Bernsteinsäure, Essigsäure nebst Spuren von Ameisensäure und Kohlensäure entstehen. Die Zersetzung läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken: $3\,C_4H_6O_5 = 2\,C_4H_6O_4 + C_2H_4O_2 + 2\,CO_2 + H_2O$. Durch bakterienfreie Hefe wird Äpfelsäure nicht reduziert. *Ld.*

O. Emmerling. Zur Kenntnis des Sorbosebakteriums[2]). — G. Bertrands *Sorbosebakterium*[3]) ist nach O. Emmerlings Untersuchung identisch mit dem *Bacterium xylinum*. Die Zooglöamasse, welche diese Bakterien auf einer geeigneten Nährflüssigkeit bilden, wurde untersucht, und es ergab sich, daß die Zellmembran derselben nicht aus reiner Cellulose besteht, sondern auch einen chitinartigen Körper enthält. *Ld.*

H. Marshall Ward und J. Reynolds Green. Ein Zuckerbakterium[4]). — Marshall Ward[5]) hat früher mitgeteilt, daß in Auswüchsen, die auf Zuckerrohr vorkommen, sich ein Bakterium in Gesellschaft von Hefe findet. Dieses Bakterium wurde nunmehr rein kultiviert und näher studiert; es wächst nur in zuckerhaltigen Medien, und zwar eignen sich nur gewisse Zuckerarten als Nahrung desselben. Das *Zuckerbakterium* erzeugt aus den Zuckerarten Essigsäure und Bernsteinsäure; Rohrzucker wird vorher durch ein von dem Bakterium abgesondertes Enzym invertiert. Das Bakterium erzeugt in Zuckerlösung eine klebrige Substanz, die sich in Wasser langsam zu einer opalisierenden Flüssigkeit löst, welche durch Alkohol gefällt wird. Der entsprechende Niederschlag ist nur zum Teil in Wasser löslich; die Lösung wird durch Jod purpurrot gefärbt, sie reduziert Fehlingsche Flüssigkeit nicht, liefert aber beim Kochen mit 2 proz. Schwefelsäure einen reduzierenden Zucker vom Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +130$. Der in Wasser unlösliche Teil färbt sich mit Jod violett und liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure einen reduzierenden Zucker. Es dürfte sich um zwei Hemicellulosen handeln. *Ld.*

---

[1]) Ber. 32, 1915—1918. — [2]) Daselbst, S. 541—542. — [3]) JB. f. 1898, S. 2691. — [4]) Lond. R. Soc. Proc. 65, 65—84. — [5]) Annals of Botany 2, 341.

G. Marpmann. Über Denitrifikationsvorgänge in der Natur[1]. — Die Entwickelung von Stickstoff bei den *Bakteriengärungen* geht vor sich, wenn bei den Gärungen Nitrite und zugleich Ammoniak oder dessen Derivate entstehen und die Nitrite auf die letzteren einwirken. Auch bei der Einwirkung von Sulfiten auf Ammoniumsalze entsteht Stickstoff neben Schwefelwasserstoff. *Ld.*

G. Ampola und C. Ulpiani. Über die reduzierende Wirkung der denitrifizierenden Bakterien[2]. — Ammoniak, Amine, *Amide* werden von den *denitrifizierenden Bakterien* nicht zersetzt, ebenso Nitromethan. Äthylnitrat wird zersetzt; demnach scheint für die Denitrifikation die Dissoziation in Ionen erforderlich zu sein. Die denitrifizierenden Bakterien sind von dreierlei Art: 1. solche, die nur Nitrite zersetzen; 2. solche, die nur Nitrate zersetzen; 3. solche, die beide zersetzen. Durch besondere Versuche wurde der Einfluß der elektropositiven Ionen auf die Denitrifikation ermittelt. Denitrifiziert werden die Nitrate von Lithium, Ammonium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium und Baryum; dagegen werden nicht denitrifiziert: verdünnte Salpetersäure und die Nitrate von Silber, Thorium, Yttrium, Eisen, Mangan. Aluminiumnitrat ist zweifelhaft. Die Nitrate von Kalium, Natrium, Lithium werden rasch, die Nitrate der anderen Metalle langsam zerstört. Es wurde noch untersucht, ob die denitrifizierenden Bakterien auch die Salze anderer Säuren reduzieren. In den Lösungen von Chromaten entwickeln sich die Bakterien gar nicht, in Lösungen von Bromaten und Jodaten nur spärlich. Chlorate, Arseniate, Ferricyanide werden reduziert, Sulfate, Phosphate, Molybdate werden nicht reduziert. *Ld.*

W. G. Ruppel und F. Ransom. Über Molekularverhältnisse von Tetanusgiftlösungen[3]. — Die Bestimmung des Gefrierpunktes nach Raoult-Beckmann wurde an Lösungen von Toxinen und Antitoxinen vorgenommen, deren Gehalt an wirksamer Substanz durch das Tierexperiment ermittelt werden konnte; dabei ergaben sich Unterschiede vor und nach dem Wachstum von Tetanusbazillen in den Nährsubstraten, und zwar deuten die nach dem Wachstum stets beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen auf eine Vermehrung der Moleküle, woraus zu schließen ist, daß bei der Lebenstätigkeit der Tetanusbazillen spaltende Prozesse vorherrschen. Bei der Abschwächung des Giftwertes, welche eine Kultur

---

[1]) Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. 5, II, 67—70; Ref. Chem. Centr. 70, I, 702. — [2]) Gazz. chim. ital. 29, I, 49—72; vergl. JB. f. 1898, S. 2696. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 27, 109—113.

im Brutschrank unter Luftabschluß, rascher bei Luftzutritt, erleidet, wurde eine bemerkbare Erhöhung des Gefrierpunktes be obachtet; wahrscheinlich findet bei der Abschwächung des Tetanusgiftes eine Zusammenlagerung von Molekülen (Kondensation) statt.
Ld.

W. G. Ruppel. Zur Chemie der Tuberkelbazillen [I. Mitteilung][1]). — Zur Untersuchung wurden die Kulturen des *Tuberkelbasillus* in Nährbouillon filtriert und dann Filtrat und Bazillen getrennt verarbeitet. In dem Filtrate wurden gefunden: sehr wenig Akroalbumose, Deuteroalbumose, Heteroalbumose, Pepton; es ist nicht gelungen, ein spezifisches Stoffwechselprodukt der Tuberkelbazillen aus ihren Kulturflüssigkeiten zu isolieren; die bisherigen Versuche lehren, daß diese Bazillen tryptisches Verdauungsvermögen besitzen, durch das sie Eiweißkörper bis zu Pepton unter Auftreten von Tryptophan spalten. Den auf dem Filter bleibenden Bazillen entzieht kalter Alkohol einen roten Farbstoff, der offenbar aus einem Chromogen entsteht, ferner freie Fettsäuren, ein bei 55 bis 60° schmelzendes Fett, aus dem sich ein höherer Alkohol abspalten läßt. Heißer Alkohol entzieht ein Wachs, Äther eine dem Bienenwachs ähnliche Substanz. Durch Wasser, sowie durch Sodalösung wird eine mucinähnliche Substanz ausgezogen, welche dem Pseudomucin ähnlich ist; die erhaltenen Lösungen zeigen nur unbedeutende Eiweißreaktionen. Erhitzt man die so extrahierten Bazillen mit 5 proz. Glycerinlösung im Autoklaven auf 150°, so gehen beträchtliche Mengen albumoseähnlicher Produkte in Lösung, beim Erkalten scheiden sich unlösliche Bodensätze ab, welche in mehreren Fällen die Hauptmenge der wirksamen Substanz enthielten. Die ausgelaugten Rückstände zeigen noch die Millonsche Reaktion und geben beim Kochen mit Salzsäure Lösungen, welche Kupferoxyd in alkalischer Flüssigkeit reduzieren. Ein Teil der Eiweißkörper der Tuberkelbazillen scheint demnach der Klasse des Keratins oder Chitins nahe zu stehen. Sehr fein zerkleinerte Bazillen verhalten sich gegen Lösungsmittel völlig verschieden von den intakten Bazillen, sie geben ungefähr die Hälfte ihres Gewichtes beim Zusammenreiben mit Wasser an dieses ab. Die Lösung enthält keine koagulierbaren Eiweißkörper und gibt nur Biuretreaktion, sie fällt genuine Eiweißkörper. Aus dieser Lösung wurde ein Protamin abgeschieden, für welches der Name *Tuberkulosamin* vorgeschlagen wird; dasselbe ist in den Bazillen an eine Nucleïnsäure gebunden, in den Extrakten findet sich aber

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 26, 218—232.

auch freie Nucleïnsäure, und das erklärt die eiweißfällende Eigenschaft derselben. Diese neue Verbindung wird als *Tuberkulinsäure* bezeichnet. *Ld.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Gewinnung hochwertiger Tuberkulosegifte aus Tuberkelbazillen. [D. R.-P. Nr. 101255][1]). — Das in den — mit den bekannt gewordenen Auslaugungsmitteln behandelten — Tuberkulosebazillen zurückgehaltene Toxin wird durch mehrmaliges einstündiges Erhitzen mit Wasser, wässerigem Glycerin oder Salzlösungen auf 150° C bei vollkommenem Ausschlusse der Luft den Bazillen entzogen. Die aus der heißen Masse durch Zentrifugieren gewonnene Flüssigkeit (eventuell durch Alkoholfällung in feste Form übergeführt) enthält ein hochwertiges, zu Immunisierungszwecken hervorragend geeignetes *Tuberkulosetoxin*. *Sd.*

Hermann Thiele und Kurt Wolf. Über die bakterienschädigenden Einwirkungen der Metalle[2]). — Die bakterienschädigenden Einflüsse von Metallen entstehen im allgemeinen durch Auflösung der Metalle im Nährboden; das Maß der Schädigung ist durch Menge und Giftigkeit der entstehenden Metallverbindungen bedingt. Silber, Quecksilber, Kupfer wirken bakterienschädigend; Magnesium, Aluminium, Eisen, Zink, Blei, Palladium, Platin, Gold sind im kompakten Zustande unwirksam. Die Wirkung des Silbers wird erhöht, wenn man es mit elektronegativeren Metallen, z. B. Palladium, Platin, Gold oder Kohle leitend verbindet, also als Anode dem Nährboden auflegt, dabei geht Silber in Lösung. Verbindet man Silber (Platin, Gold, Palladium) mit stark positiven Metallen (Zink, Eisen, Aluminium, Magnesium), so tritt ebenfalls am Silber (Platin, Gold, Palladium), welche Metalle jetzt Kathoden sind, ein wachstumsfreier Hof auf. Die Wirkung des Silbers wird durch seine Verbindung mit Pd_4H_2 und Kupfer, also mit nur um weniges positiveren Metallen, aufgehoben. *Ld.*

Marpmann. Die bakterizide Wirkung des Fluornatriums und der Nachweis desselben in Nahrungsmitteln[3]). — *Fluornatrium* scheint in den Mengen, die man zum Konservieren von Nahrungsmitteln gebraucht, dem Organismus nicht schädlich zu sein. Für die Hefekultur wird es seit lange zur Reinigung derselben von Spaltpilzen verwendet. Schwache Lösungen von Fluornatrium beeinflussen wohl die Bakterien, ohne sie aber zu töten,

[1]) Patentbl. 20, 98. — [2]) Arch. Hyg. 34, 43—70; Ref. Chem. Centr. 70, I, 440. — [3]) Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. 25, I, 309—311.

stärkere Lösungen sterilisieren dagegen vollständig. Marpmann ist der Meinung, daß man zur Konservierung von Getränken 0,2 g Fluornatrium pro Liter zusetzen könne, ohne daß diese dadurch gesundheitsschädlich würden. *Ld.*

Pflanzenchemie.

M. Berthelot. Über den allgemeinen Verlauf der Vegetation: Über die in der Sonne und im Schatten entwickelte Pflanze; Grummet[1]). — Cynosurus cristatus wurde unter den folgenden verschiedenen Bedingungen gezüchtet: 1. in der Sonne auf freiem Felde, geerntet am 28. Mai; 2. im Schatten einer Weißbuchenhecke, die sie gegen die Sonne schützte, gleichzeitig geerntet, und 3. wurde eine an der Sonne gezogene Pflanze am 3. Juni geschnitten und der am 6. August gewonnene Grummet untersucht. Die im Schatten gewachsene Pflanze enthält mehr Wasser als die beiden anderen. Das relative Gewicht der verschiedenen Bestandteile der wasserfreien Pflanze beträgt:

	I.	II.	III.
Wurzel	29,7	14,4	29,9
Stengel	19,9	37,7	29,4
Grüne Blätter	19,9	34.25	24,7
Trockene Blätter	15,7	13,7	—
Ähre	14,7	—	21,9

Die allgemeine Verteilung der chemischen Elemente in den verschiedenen Proben ergab:

	I.	II.	III.
Asche	13,2	16,8	10,7
Kieselsäure	8,7	7,8	5,2
Kohlenstoff	42,7	40,3	41,3
Wasserstoff	5,0	5,1	5,2
Stickstoff	1,34	1,2	1,3
Phosphor	0,48	0.65	0,31
Schwefel	0,36	0,95	0,33
Organischer Sauerstoff etwa	36,0	35,0	40,9

[1]) Compt. rend. 128, 139—144.

Um den Einfluß des Lebens besser zu erkennen, wurden schließlich noch die grünen und die trockenen Blätter derselben Pflanze analysiert:

	I.		II.	
	Grüne Blätter	Trockne Blätter	Grüne Blätter	Trockne Blätter
Asche	13,1	19,6	14.3	21,6
Kieselsäure	5,9	13,3	4,7	18,0
Kohlenstoff	43,6	41,1	41,7	37,6
Wasserstoff	5,2	5,1	5,1	5,2
Stickstoff	2,3	1,07	3,1	1,4
Organischer Sauerstoff etwa	35,3	23,8	35,4	28,1

Wegen der Schlußfolgerungen muß auf das Original verwiesen werden. *Hz.*

G. M. Tucker und B. Tollens. Über den Gehalt der Platanenblätter an Nährstoffen und die Wanderung dieser Nährstoffe beim Wachsen und Absterben der Blätter[1]). — Es findet eine Auswanderung von Phosphorsäure, Kali und Stickstoff aus den Blättern statt; wohin diese Bestandteile gewandert sind, läßt sich aus den Resultaten der Untersuchung schwer mit Gewißheit feststellen. Die Frage, ob beim Absterben der Blätter die Hauptnährstoffe: Kali, Phosphorsäure und Stickstoff, in den Stamm zurückwandern oder nicht, ist wohl nicht mit Bestimmtheit gelöst; aber es ist sehr wahrscheinlich gemacht, daß dem Zurückwandern der Nährstoffe der Blätter in den Stamm oder in das Holz der Zweige keine solche Wichtigkeit beizulegen ist, wie es bis jetzt meistens geschieht. Von einer großen Wirkung des Auswaschens der Nährstoffe aus den Blättern durch den Regen kann nicht die Rede sein. *Ld.*

S. Bogdanow. Der Schwefelgehalt der Pflanzen[2]). — Verfasser widerlegt die allgemein angenommene Ansicht, daß die Pflanzen nur wenig Schwefel als Nährstoff gebrauchen und aufnehmen, obgleich der Boden gewöhnlich sehr reich an diesem Stoff ist. Die Irrtümlichkeit dieser auf Grund von Pflanzenaschen gebildeten Anschauung weist er durch eine ganze Reihe von Analysen von Cerealien nach, die in seinem Laboratorium von Salesky ausgeführt wurden. Bei noch so vorsichtigem Veraschen

[1]) Ber. 32, 2575—2583. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 471—477.

der Pflanzen geht nämlich unzweifelhaft ein großer Teil des an die organische Substanz gebundenen Schwefels verloren, so daß das Verhältnis des Gesamtschwefelgehaltes zu demjenigen der Asche der Pflanzen ein sehr wechselndes ist. Geprüft werden die drei Methoden von Stöckhardt und Schröder, Liebig und Carius, von denen die erste etwas zu kleine Werte liefert, während die verhältnismäßig einfache Methode von Liebig ebenso genaue Resultate gibt, wie diejenige von Carius, wenn nur darauf geachtet wird, daß vor dem Fällen des $BaSO_4$ die Salpetersäure durch HCl vertrieben wird. Der Zusatz von KNO_3 war geringer genommen worden als üblich. Die Resultate werden in Tabellen zusammengefaßt und den Werten aus den Tabellen von E. Wolf gegenübergestellt. *Lj.*

Berthelot. Bemerkungen über die Bildung von Alkohol und Kohlensäure und über die Absorption von Sauerstoff durch Pflanzengewebe [1]. — Berthelot konnte unter Anwendung aller nötigen Vorsichtsmaßregeln durch Destillation aus 28,8 g feuchten Getreideblättern 40 mg Äthylalkohol und 57,4 mg Kohlensäure abscheiden. Dadurch ist die Präexistenz des während des Lebens der Pflanze gebildeten Alkohols nachgewiesen; derselbe stammt wahrscheinlich aus den Kohlenhydraten. Zwischen der Menge des Alkohols und der Kohlensäure besteht kein einfaches Verhältnis. Die Kohlensäure kann in der Pflanze durch die alkoholische Gärung und durch von dieser unabhängige Prozesse entstehen, und diese verschiedenen Umstände beeinflussen das Verhältnis $CO_2:O$ bald in dem einen, bald im anderen Sinne. *Ld.*

P. Mazé. Physiologische Bedeutung des Alkohols im Pflanzenreiche [2]. — Werden Erbsen, vor Mikroorganismen geschützt, unter Wasser gehalten, so verlieren sie an Gewicht, die Reservesubstanzen gehen zum Teil in Lösung, in der man Alkohol nachweisen kann. In den Erbsenpflänzchen, welche sich in 48stündiger Keimung entwickelt haben, kann man auch Alkohol nachweisen. In den Blättern des Weinstockes fand sich Alkohol, nicht aber in den Zweigen. Es scheint, daß der Alkohol in den lebenden Zellen aus Zucker durch einen normalen diastatischen Prozeß entsteht, welcher sie den Hefezellen näher bringt, als irgend ein bisher bekannter Versuch. *Ld.*

Mazé. Assimilation der Kohlenhydrate und Bildung des organischen Stickstoffs in den höheren Pflanzen [3]. — Durch Ver-

---

[1] Compt. rend. 128, 1366—1370. — [2] Daselbst, S. 1608—1610. — [3] Daselbst, S. 185—187.

suche wurde nachgewiesen, daß die Pflanze ihren organischen Kohlenstoff dem in der Nährlösung enthaltenen Zucker entnehmen und von dieser Verbindung die nötige Energie erhalten kann zur Bildung der Eiweißstoffe aus dem Stickstoff der Salpetersäure ohne Lichtzutritt. *Ld.*

John Golding. Zucker bewirkt Fixierung des Stickstoffs und unterstützt das Wachstum der Pflanzen [1]). — Kulturversuche haben gezeigt, daß Rohrzucker bei Abwesenheit von stickstoffhaltigem Dünger ein bemerkenswertes Wachstum gewisser an ihren Wurzeln mit gesunden Knötchen geimpfter Leguminosen herbeiführt. Diese Beobachtung könnte für die Gärtnerei von Bedeutung werden. *Ld.*

E. Schulze. Über den Eiweißumsatz und die Bildungsweise des Asparagins und des Glutamins in den Pflanzen [2]). — J. Stoklasa [3]) ist der Meinung, daß das *Asparagin* in der Pflanze unter Einwirkung von Sauerstoff auf die Eiweißkörper entsteht. Diese Annahme findet in dem bisher vorliegenden experimentellen Materiale keine Stütze, Schulze hält es jedoch für möglich, daß die Umwandlung anderer Produkte des Eiweißumsatzes in Asparagin mit Oxydationsprozessen zusammenhänge. Die Annahme von Stoklasa, daß die Eiweißsynthese in phanerogamen Pflanzen nur unter Mitwirkung des Lichtes stattfinde, steht im Widerspruch mit den Resultaten einschlägiger Untersuchungen. W. Pfeffer will in seinem Handbuche der Pflanzenphysiologie die ungleiche Zusammensetzung des in den Keimpflanzen enthaltenen Amidgemenges durch die Annahme erklären, daß die Eiweißstoffe durch verschiedenartigen Abbau im pflanzlichen Stoffwechsel ungleich zusammengesetzte Gemenge stickstoffhaltiger Zersetzungsprodukte liefern können. Diese Ansicht bekämpft Schulze unter Hinweis auf die gegenwärtigen Anschauungen über die Konstitution der Eiweißkörper, er erklärt die Verschiedenheit damit, daß bald das eine, bald das andere Zersetzungsprodukt rascher zur Synthese verbraucht wird. Schulze hatte vermutet, daß *Glutamin* in den Pflanzen die gleiche Rolle spielt wie Asparagin; durch Versuche von Hanstein ist nun dargetan worden, daß Harnstoff, Asparagin und Glutamin zur Eiweißbildung verwendet werden, wenn sie der phanerogamen Pflanze neben Traubenzucker dargeboten werden. *Ld.*

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 564—566. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 26, 411—426; vergl. JB. f. 1898, S. 2702. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 25, 398.

F. F. Bruyning und J. van Haarst. Über die Blausäure in den Samen von Vicia[1]). — Das Mehl der Samen verschiedener Species und Varietäten von *Vicia* entwickelt beim Übergießen mit Wasser *Blausäure*[2]); diese Samen enthalten demnach Amygdalin oder analoge Stoffe. Blausäure wurde aus den Samen folgender Pflanzen erhalten: Vicia sativa, Vicia sativa v. dura, Vicia sativa v. flore alb., Vicia sativa v. Bernayer, Vicia sativa v. Britannica, Vicia canadensis, Vicia hirsuta, Vicia angustifolia; dagegen lieferten keine Blausäure: Vicia narbonensis, V. cracca, V. agrigentina, V. biennis, V. disperma, V. pannonica, V. cassubica. Es wurden auch einige quantitative Bestimmungen der Blausäure vorgenommen; dabei ergaben je 500 g der Samen von Vicia sativa 0,004 g, von Vicia sativa Britannica 0,0008 g, von Vicia angustifolia 0,027 g Blausäure; nach der Keimung der Samen ist der Blausäuregehalt nicht merklich vermindert. Bei den quantitativen Bestimmungen wird ein Teil der Blausäure zerstört, daher sind die gefundenen Werte zu gering. *Ld.*

R. Scherpe. Die chemischen Veränderungen des Roggens und Weizens beim Schimmeln und Auswachsen[3]). — Untersuchungen über die Veränderung, welche Roggen und Weizen beim Schimmeln und Auswachsen erleiden, sind besonders dann von Wert, wenn verschimmeltes oder ausgewachsenes Getreide durch Trocknen oder Dörren als Nahrungsmittel verwendbar gemacht werden kann. Die angestellten Untersuchungen an mehreren Roggen- und Weizensorten haben folgendes ergeben. Bei schwachem Verschimmeln beträgt der Substanzverlust 3 bis 6,6 Proz., bei starkem Verschimmeln 32 bis 45 Proz. Bei schwachem Verschimmeln tritt ein Verlust an diastaselöslichen Kohlenhydraten nicht ein, bei starkem Verschimmeln nehmen alle Bestandteile in ziemlich gleichem Maße ab, nur vom Stickstoff geht viel verloren, der Zellstoffgehalt wird größer durch Bildung von Schimmelmycel. Bei schwachem Auswachsen beträgt der Substanzverlust 1 bis 5 Proz., bei stärkerem Auswachsen 8 bis 12 Proz. Mit Ausnahme des Zellstoffs erfahren alle Bestandteile ziemlich gleichmäßige Verminderung. Beim Schimmeln nimmt die Acidität zu, ebenso der Ammoniakgehalt, die Veränderungen im Gehalt an wasserlöslichen Stoffen sind unbedeutend; der Gehalt an wasserlöslichen Kohlenhydraten erhöht sich im ersten Stadium beim Roggen, geht aber später zurück, beim Weizen erfolgt nur schwache Zunahme.

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 468—471. — [2]) Vergl. JB. f. 1891, S. 2189. — [3]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- und Genußm. 2, 550—558.

Das Reinproteïn nimmt zunächst zu, bei stärkerem Schimmeln aber ab. Der Fettgehalt nimmt erst bei stärkerem Verschimmeln erheblich ab. Beim Auswachsen erhöht sich die Acidität, der Gehalt an wasserlöslichen Stoffen, an wasserlöslichen Kohlenhydraten, wenig der Gehalt an wasserlöslicher Stickstoffsubstanz, das Reinproteïn verringert sich beim Roggen, nicht immer beim Weizen. Regelmäßigkeiten in der Veränderung des Fettgehaltes waren nicht zu finden. *Ld.*

Cyril G. Hopkins. Verbesserung der chemischen Zusammensetzung des Maiskornes[1]). — Es wurde untersucht, wie die Zusammensetzung des Maiskornes nach dessen verschiedenartiger Verwendung verbessert werden kann; dabei hat sich ergeben, daß durch richtige Auswahl der Samen Ernten erzielt werden, deren Hauptbestandteile — Eiweiß, Fett, Kohlenhydrate — vermehrt oder vermindert sind. Diese Auswahl hat Veränderungen im Proteïngehalte von 0,5 bis 1,25 Proz., im Fettgehalte von 0,67 bis 1,45 Proz. ergeben. *Ld.*

Henry Kraemer. Untersuchung von Handelsmehl[2]). — Kraemer beschreibt Verfahren zur allgemeinen, qualitativen und quantitativen Untersuchung der *Mehle* und teilt diese nach seinen Untersuchungen, wie folgt, ein: 1. solche, die aus 14 bis 15 g und 10 ccm Wasser einen steifen, kohärierenden Teig geben; 2. Mehle, die in diesem Verhältnis nicht einen solchen Teig geben; diese lassen sich noch einteilen a) in Mehle, welche beim Kochen von 1 g mit 15 ccm Wasser einen reichen, gallertigen Kleister liefern; b) in Mehle, die einen mehr oder weniger körnigen oder flüssigen Kleister liefern; die letzteren lassen sich noch in zwei Unterabteilungen bringen: α) Mehle, die, mit Glycerin zum Kochen erhitzt, nach geröstetem Korn riechen; β) Mehle, welche nicht so riechen. Die weitere Untersuchung dieser Mehle soll mit dem Mikroskope vorgenommen werden. *Ld.*

Balland. Über die Verfälschung des Weizenmehls mit Korn-, Buchweizen-, Reis-, Gersten-, Mais-, Bohnenmehl und Kartoffelstärke[3]). — Der Zusatz der Mehle von Korn, Buchweizen, Reis, Gerste, Mais und Bohnen, sowie von Kartoffelstärke zu Weizenmehl verringert den Glutengehalt des letzteren häufig so, daß der Betrug entdeckt werden kann. Die chemische Untersuchung wird dabei durch die mikroskopische unterstützt. Der Mais erhöht den Fettgehalt, die Bohne den Stickstoffgehalt, das Kartoffelmehl ver-

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 1039—1057. — [2]) Daselbst, S. 650—663. — [3]) J. Pharm. Chim. [6] 9, 239—243 u. 286—290.

ringert die beiden. Die Anwesenheit von Korn, Buchweizen, Mais und Bohnen erhöht rasch die Acidität des Mehles. *Ld.*

Alberto Scala. Einige bei der Analyse des Brotes aufzunehmende Bestimmungen[1]). — Es wurden verschiedene Brotproben, welche aus Rom und aus kleineren Orten stammten, untersucht, und zwar wurden bestimmt: Wassergehalt, Asche, lösliche Asche, Gesamtstickstoff, lösliche, stickstoffhaltige Substanzen, Fett, Stärkemehl, Holzsubstanz, Acidität, nicht stickstoffhaltige, lösliche Substanzen, ferner die scheinbare Dichte und das Wasserabsorptionsvermögen. Die Bestimmung der beiden letzteren Eigenschaften sind nach Scala für die Beurteilung des Brotes wichtig. *Ld.*

Otto Rosenheim und Philip Schidrowitz. Über einige vergleichende Analysen und Verdauungsversuche, betreffend weißes und Ganzmehlbrot[2]). — Die Versuche bestätigen die in der Wissenschaft heute allgemein angenommene Meinung, daß das weiße Brot dem anderen überlegen ist. Die Ansicht, daß das Ganzmehlbrot beträchtlich mehr Stickstoff enthält, als das weiße, ist durch die vorliegende Untersuchung nicht bestätigt worden. Das Ganzmehlbrot enthält erheblich mehr Asche, Phosphorsäure und lösliche Substanz. Die Untersuchung eines Patent-Ganzmehlbrotes zeigt, daß die Verdaulichkeit des Ganzmehlbrotes wesentlich verbessert werden kann durch sorgfältiges Mahlen und Zerkleinern der Cellulose. *Ld.*

Balland. Über die Zusammensetzung und den Nährwert der wichtigsten Früchte[3]). — Die Untersuchung zahlreicher Früchte verschiedener Familien hat ergeben, daß dieselben bis auf wenige Ausnahmen wenig nahrhaft sind. Ihre Säfte spielen wegen ihres angenehmen Geruches und Geschmackes mehr die Rolle von Gewürzen. *Ld.*

Arthur Bornträger. Über die Zusammensetzung von Rosinen[4]). — Bornträger teilt die Resultate der Analysen von 29 Rosinenarten mit, welche aus Spanien, Italien, von den Ionischen Inseln, aus Palästina und Syrien stammten. 21 dieser Rosinensorten enthielten nahezu Invertzucker, bei 5 Sorten war mehr Lävulose als Dextrose vorhanden, bei 3 Sorten war das Verhältnis umgekehrt. *Ld.*

Eduard Spaeth. Über Fruchtsäfte (besonders Himbeersaft) und deren Untersuchung. I. Nachweis fremder Farbstoffe[5]). — Spaeth bespricht ausführlich den Nachweis fremder Pflanzen-

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 32, 489—498. — [2]) Analyst 24, 227—234. — [3]) Compt. rend. 129, 622. — [4]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 2, 257—260. — [5]) Daselbst, S. 633—655.

farbstoffe und der Teerfarbstoffe im allgemeinen und teilt dann einen Gang bei der Untersuchung der Fruchtsäfte auf fremde Farbstoffe mit. *Ld.*

E. Spaeth. Einige Mitteilungen aus der Praxis. III. Über gefälschte Himbeersäfte[1]). — Eine häufige Fälschung des Himbeersaftes ist die Herstellung desselben aus einem mit Wasser sehr stark verdünnten Rohsaft ohne genügende Zuckermenge. Solche Himbeersäfte sind sehr dünn und oft mit 0,35 bis 1 g Salicylsäure pro Kilogramm versetzt. Bei der Beurteilung kommt in erster Linie der Gehalt an zuckerfreiem Extrakt in Betracht. Die Bestimmung der Salicylsäure geschieht am besten folgendermaßen: der dreifach verdünnte Himbeersaft wird mit Schwefelsäure angesäuert und zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherauszüge werden durch Schütteln mit durch Schwefelsäure schwach saurem Wasser gereinigt und der Äther langsam bei 40 bis 45° abdestilliert; der Rückstand wird mit wasserfreiem Äther gelöst, die Lösung in ein tariertes Kölbchen filtriert, der Äther abdestilliert, das Kölbchen im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. *Ld.*

Frehse. Analyse der kohlensäurehaltigen Limonaden [limonades gazeuses][2]). — Frehse hat die in Lyon fabrizierten Limonaden untersucht und festgestellt, daß sie sämtlich mit Weinsäure versetzt und einige von ihnen mit Saccharin versüßt waren; von Zeit zu Zeit taucht auch das *Saponin* auf. Um dieses nachzuweisen, dampft man die Flüssigkeit zur Konsistenz eines Teiges ab, extrahiert diesen mit Essigäther und verdampft den letzteren, worauf das zurückbleibende Saponin an seinen Reaktionen erkannt werden kann. *Ld.*

Frehse. Die champagnisierten Limonaden[3]). — So werden jene Limonaden des Handels benannt, welche einen Stoff enthalten, der einen bleibenden Schaum erzeugt. Bisher war dieser Saponin, neuestens wird Süßholzextrakt oder Glycyrrhyzin verwendet. Dieses schäumt in wässeriger Lösung, gibt beim Kochen mit Salzsäure eine Fällung und wird durch konzentrierte Schwefelsäure rotviolett gefärbt. Zum Nachweis des *Glycyrrhizins* wird mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt; der Niederschlag vom Schwefelblei, dem das Glycyrrhyzin beigemengt ist, wird mit Wasser und etwas Salzsäure gewaschen, sodann mit Alkohol und etwas Ammoniak extrahiert. Nach dem Verdunsten des Alkohols bleibt das Glycyrrhyzin zurück. *Ld.*

---

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 2, 717—719. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 10, 13—16. — [3]) Daselbst, S. 347—348.

Léo Vignon und Barillot. Bestimmung des Kupfers und des Quecksilbers in Weintrauben, Wein, Hefen und Trestern[1]). Die Objekte werden zuerst mit Wasser, dann mit verdünntem Königswasser gewaschen, die erhaltenen Flüssigkeiten mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag in Salpetersäure bezw. Königswasser gelöst, die Lösung verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und in dieser Lösung das Metall elektrolytisch bestimmt. Da man Metallsalze zur Bekämpfung der parasitären Krankheiten des Weinstockes vielfach verwendet, dürfte diese Methode wichtig werden. *Ld.*

E. Winterstein. Über die stickstoffhaltigen Stoffe der Pilze[2]). — Zur Untersuchung dienten *Boletus edulis* und *Agaricus campestris*. Wasser löst aus denselben beträchtliche Mengen stickstoffhaltiger Substanzen, die Lösung gibt mit Essigsäure keine Fällung, bei Agaricus enthielt sie einen kristallisierbaren Körper, bei Boletus einen stickstoff- und phosphorhaltigen Körper. Die mit Wasser erschöpften Pilze gaben an kalte, 1- bis 5proz. Schwefelsäure keine Eiweißkörper ab, dagegen ging bei Behandlung mit verdünnter Natronlauge und noch reichlicher bei Behandlung mit 10- bis 20proz. Salzsäure Eiweiß in Lösung. Aus der salzsauren Lösung wurde dies mit Phosphorwolframsäure gefällt, der Niederschlag mit Baryt zerlegt; die so erhaltene Lösung zeigte Eiweißreaktionen und lieferte bei der Spaltung mit Salzsäure Leucin und Tyrosin. Barytwasser extrahiert gleichfalls aus den Pilzen Eiweißstoffe. *Ld.*

Jules Wolff. Analyse der Cichorie[3]). — Die Wurzel von Cichor. intybus enthält keine Stärke, dagegen *Inulin*, außerdem eine die optisch inaktive Fehlingsche Lösung nicht reduzierende Zuckerart, *Synanthrose*, und in unbedeutender Menge einen reduzierenden Zucker, wahrscheinlich Lävulose aus dem Inulin. Beim Rösten der Cichorienwurzel tritt tiefgreifende Zersetzung ein, die reduzierenden Zucker mehren sich, Karamel und Dextrin treten auf, ein großer Teil des Inulins wird verändert. Die reduzierenden Zucker sind Dextrose und Lävulose, letztere überwiegt. Wolff teilt auch die Ergebnisse der Analysen von frischen, getrockneten, gedarrten Cichorienwurzeln und von mehreren Handelscichorien mit. *Ld.*

N. Rongger. Über die Bestandteile der Samen von Picea excelsa (Link) und über die Spaltungsprodukte der aus diesem

[1]) Compt. rend. 128, 613—615. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 26, 438—441. — [3]) Ann. Chim. anal. appliq. 4, 157—162, 187—193; Ref. Chem. Centr. 70, II, 211—212.

Samen darstellbaren Proteïnstoffe[1]. — Die Samen von *Picea excelsa* enthalten: Eiweißstoffe 15,89 Proz., Nucleïn und andere unverdauliche Stickstoffverbindungen 3,23 Proz., Glyceride und freie Fettsäuren 35,13 Proz., Cholesterin 0,06 Proz., Lecithin 0,12 Proz., wasserlösliche, stickstofffreie Stoffe 5,43 Proz., wasserunlösliche, stickstofffreie Extraktstoffe 7 Proz., Rohfaser 25,4 Proz., Asche 4,74 Proz., unbestimmbare Stoffe 3 Proz. Das aus den Samen dargestellte Proteïnpräparat enthielt, auf aschefreie Substanzen berechnet, 17,1 Proz. Stickstoff, es lieferte bei der Spaltung mit Salzsäure sehr viel Arginin (10,3 Proz.), daneben weit weniger andere nicht identifizierte Basen, ferner Leucin und Tyrosin. *Ld.*

A. Juckenack und R. Sendtner. Zur Untersuchung und Charakteristik der Fenchelsamen des Handels[2]. — Die Untersuchung liefert einen wichtigen Beitrag zur Charakteristik und Untersuchung der in Deutschland gebräuchlichen Fenchelsamen des Handels. Zum Nachweis von gefärbten Fencheln dient folgendes Verfahren: 1. Bei der Untersuchung mit der Lupe sieht man bei gefärbtem Fenchel in den Tälchen den Farbstoff regellos zerstreut, so daß die Übergänge zu den Rippen undeutlich sind. 2. Schüttelt man Fenchel mit 95 proz. Alkohol kräftig und läßt dann stehen, so ist der Alkohol anfangs grün, trüb; nach längerem Stehen setzt sich der Farbstoff auf den Samen als grüner Überzug ab. Zur Isolierung des Farbstoffs wird der Fenchel mit Wasser gewaschen, dann mit absolutem Alkohol kräftig geschüttelt; den trüben Alkohol gießt man durch ein Filter, auf dem der Farbstoff bleibt. Die Menge der gefärbten Körner wird mit Hilfe der Lupe bestimmt. *Ld.*

Johannes Buchwald. Über Gewürze. V. Ingwer[3]. — Es werden zunächst behandelt: die Geschichte des Ingwers, die Ingwerpflanze, ihre Verbreitung, Kultur, Ernte, die wichtigsten Handelssorten, die Anatomie des Rhizoms. Ein besonderes Kapitel ist dem Ingwerpulver, dem Ingwerersatz und den Fälschungen gewidmet. Zum Nachweis eines Zusatzes von erschöpftem Ingwer zu echtem dient die Bestimmung der Asche und des löslichen Teiles derselben. Die Bestimmung des ätherischen Öles, des Äther- und Alkoholextraktes allein sind nicht entscheidend, die makroskopische Prüfung führt schwer zu befriedigenden Resul-

[1]) Landw. Vers.-Stat. 51, 89—116; Ref. Chem. Centr. 70, I, 365. — [2]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 2, 69—75, 329—348. — [3]) Arbb. Kais. Ges.-Amts 15, 229—250; Ref. Chem. Centr. 70, II, 404.

taten. Aus dem Fehlen des Inhaltes der Ölzellen kann man mitunter extrahierten Ingwer erkennen, in zweifelhaften Fällen wird mit Osmiumsäure geprüft. *Ld.*

Richard Kißling. Beiträge zur Chemie des Tabaks[1]). Die Bestimmung des Gehaltes der Tabake an nicht flüchtigen organischen Säuren. Zweite Mitteilung[2]). — Das Trocknen der Baryumsalze der Citronen-, Äpfel- und Oxalsäure wird bei 70° unter auf 100 mm vermindertem Luftdruck vorgenommen. Zur Trennung der drei Säuren wird die Lösung ihres Gemisches mit Barytwasser titriert; dann wird allmählich Alkohol bis zu 20 Vol.-Proz. der Flüssigkeit zugesetzt, wodurch Baryumnitrat und -Oxalat fast vollständig gefällt werden; zum Filtrat wird Alkohol bis zu 70 Vol.-Proz. zugesetzt, worauf das Baryummalat ausfällt. Zur Bestimmung der Oxalsäure wird eine zweite Portion des Säuregemenges mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, mit Essigsäure schwach angesäuert, sodann mit Calciumacetat die Oxalsäure gefällt. *Ld.*

G. André. Verteilung des Kohlenstoffs in den Humussubstanzen[3]). — In Fortsetzung seiner früheren Untersuchungen[4]) hat Verfasser die Verteilung des Kohlenstoffs und das Verhältnis desselben zum Stickstoff bestimmt in den verschiedenen Fraktionen, welche durch Ausziehen von Torf, Heideerde, Humus- und Gartenerde mit Kalilauge oder Salzsäure, sowie durch Ansäuern der alkalischen Lösung gewonnen wurden. Die Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt und werden ausführlich besprochen. Das hauptsächlichste Ergebnis bestätigt eine schon früher von Berthelot und André[5]) aufgestellte Ansicht: Je kondensierter und unlöslicher die untersuchte Huminsubstanz, desto größer ist der Quotient von Kohlenstoff durch Stickstoff. *O. H.*

G. André. Über die Konstitution der natürlichen Humussubstanzen[6]). — Diese Abhandlung beschäftigt sich hauptsächlich mit der *Verteilung des Stickstoffs* in den mit Salzsäure oder Kalilauge bereiteten Auszügen aus den vier im voranstehenden Referate erwähnten humusreichen Bodensorten, sowie in den unlöslichen Rückständen derselben. *O. H.*

H. J. Wheeler, C. L. Sargent und B. L. Hartwell. Der Betrag von Humus in Bodenarten und die Beeinflussung des Prozentgehaltes an Stickstoff in dem Humus durch Anwendung

---

[1]) Chemikerzeit. 23, 2—4. — [2]) Vergl. JB. f. 1898, S. 2711. — [3]) Compt. rend. 128, 513—516. — [4]) JB. f. 1898, S. 2712; Compt. rend. 127, 414 u. 446. — [5]) JB. f. 1886, S. 1808; f. 1892, S. 2760. — [6]) Bull. soc. chim. [3] 21, 497—511.

von gelöschtem Kalk und gewissen anderen Stoffen [1]). — Die Verfasser teilen Versuche mit über die Abhängigkeit des Humusgehaltes im Boden und des Stickstoffs im Humus von verschiedenen Zusätzen, wie Kaliumphosphat, Ammoniumsulfat, Natriumnitrat mit oder ohne gleichzeitige Anwendung von zerfallenem Kalk. Durch letzteren wird die Assimilierbarkeit des Humusstickstoffs vergrößert. Obwohl durch den Kalk der Humusgehalt des Bodens herabgedrückt wird, ist mit dessen Anwendung nicht die Gefahr der Verarmung an Humus verbunden, wenn auf irgend eine Weise für Zufuhr von organischem Dünger gesorgt wird. Der Prozentgehalt des Humus an Stickstoff wurde durch Kalkdüngung in jedem Falle gesteigert. Bei Anwendung von Natriumnitrat ohne Kalk war der Humusgehalt und der Humusstickstoffgehalt des Bodens am höchsten. Letzteres wird wahrscheinlich durch denitrifizierende Organismen bewirkt, welche zwar etwas Stickstoff in freien Zustand versetzen, einen anderen Teil aber in organische, in Ammoniak lösliche Verbindungen überführen. Kalk schwächt die Tätigkeit dieser Organismen, und in der Tat wurden bei der Nitratdüngung keine so deutlichen Anzeichen für die Stickstoff aufspeichernde Wirkung des Kalkes erhalten, wie in den anderen Fällen. *O. H.*

C. Aschman und H. Faber. Zur Bestimmung der Humussubstanz in der Ackererde [2]). — Die Verfasser ziehen eine gewogene Menge der Ackererde mit Natronlauge auf dem Wasserbade aus, verdünnen die Mischung auf ein bestimmtes Volum, lassen sie durch Absitzen sich klären und titrieren einen gemessenen Anteil der Lösung mit Kaliumpermanganat unter Kochen. Von der Chamäleonlösung wird ein Überschuß angewandt, dieser mittels überschüssiger titrierter Oxalsäurelösung reduziert und mit Kaliumpermanganat zurücktitriert. Zur Titerstellung des Chamäleons dient reine Humussäure von E. Merck. *O. H.*

Tierchemie.

An. Medwedew. Über die oxydativen Leistungen der tierischen Gewebe [3]). — Bei der Fortsetzung früherer Versuche [4]) findet Medwedew, daß das Oxydationsvermögen wässeriger Auszüge von Kalbsleber gegenüber *Salicylaldehyd* eine Grenze hat, die nicht

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **21**, 1032—1037. — [2]) Chemikerzeit. **23**, 61. — [3]) Pflügers Arch. **74**, 193—224; Ref. Chem. Centr. **70**, I, 849—850. — [4]) Pflügers Arch. **65**, 249—277.

durch einen kontinuierlichen Luftstrom verschoben werden kann. Diese Grenze tritt ein, wenn zwischen der Konzentration des Aldehyds (c) und der Konzentration des Oxydationsproduktes (c_0) das Verhältnis $c_0 V_c = konst.$ sich herstellt. Dies wird durch die saure Reaktion der gebildeten Salicylsäure in den ursprünglich neutralen Auszügen bedingt; wurde so viel Natriumcarbonat zugesetzt, daß die Reaktion während des Versuches alkalisch blieb, so wurde die Oxydationsgrenze durch die Konzentration des Aldehyds nicht beeinflußt. Die Menge der gebildeten Salicylsäure nimmt mit der Menge des Salicylaldehyds zu, es ist also anzunehmen, daß die Reaktion bimolekular verläuft: $2 R.COH + O_2 = 2 R.COOH$. Als Zwischenprodukt kann entweder Salicylsäureanhydrid oder ein Superoxyd entstehen. Tatsächlich schien die aus der Flüssigkeit abgeschiedene Salicylsäure Beimengungen zu enthalten, die deutliche Superoxydreaktion gaben. Es würde also bei dieser Oxydation und wahrscheinlich auch bei der Oxydation im tierischen Körper Wasserstoff aus der Verbindung entfernt werden; dort werden wasserstoffhaltige, schwer oxydable Verbindungen leicht oxydiert, während der Phosphor, obgleich leicht oxydabel, im Tierkörper nur langsam oxydiert wird. Für das Zustandekommen von Oxydationsprozessen im Tierkörper sind demnach in erster Linie Bedingungen für die Ausnutzung von Wasserstoff erforderlich, nicht aber für die Aktivierung von Sauerstoff. *Ld.*

Henri Hélier. Über das Reduktionsvermögen der Gewebe. Leber und Pankreas [1]). — Reduktionsvermögen eines Gewebes nennt Hélier die Sauerstoffmenge, welche 1 g des Gewebes aus Kaliumpermanganat aufnimmt, wenn dasselbe zu Mangansuperoxyd reduziert wird. Dieses Reduktionsvermögen ist nicht gleichbleibend; bei der Leber und dem Pankreas fällt das Reduktionsvermögen bis drei Stunden nach eingenommener Mahlzeit, dann erhebt es sich wieder. *Ld.*

Henri Hélier. Über das Reduktionsvermögen der Gewebe. Der Muskel [2]). — Für jeden Muskel im Zustande relativer Ruhe schwankt das Reduktionsvermögen um ein bestimmtes Mittel; für die verschiedenen Muskel sind diese Mittel verschieden; es scheint, daß sie direkt abhängen von der Arbeit, die der Muskel leistet. *Ld.*

Henri Hélier. Über das Reduktionsvermögen der Gewebe. Das Blut [3]). — Das Blut hat ein starkes Reduktionsvermögen,

[1]) Compt. rend. 128, 319—322. — [2]) Daselbst, S. 687—689; vergl. das vorausgehende Referat. — [3]) Compt. rend. 128, 1043—1046; vergl. die beiden vorangehenden Referate.

dieses wächst rasch mit dem Eintritt der Verdauungsprodukte und vermindert sich dann langsam in dem Maße, als es die anderen Gewebe mit Nahrung versorgt. Dieses Reduktionsvermögen ändert sich unter dem Einflusse mannigfacher Ursachen. *Ld.*

Rich. von Zeynek. Zur Kenntnis der menschlichen Lebergalle[1]). — Es wurde in einem geeigneten Falle normale *Menschengalle* untersucht; ihre Menge betrug im Mittel pro Tag 300 bis 400 g mit 7 bis 12 g festen Stoffen, die Reaktion war stark alkalisch, das spez. Gew. 1,011 bis 1,012. Bleizucker erzeugte reichlichen Niederschlag, der nicht den ganzen Gallenfarbstoff enthielt, Bleiessig fällte diesen vollständig, durch Sättigen mit Ammoniumsulfat wurden Gallensäuren, Mucin und Farbstoff gefällt. Salzsäure lieferte einen amorphen Niederschlag, die Flüssigkeit wurde grün und setzte nach und nach Gallensäuren ab. Alkalien färbten die Galle hochgelb. Der durch Alkohol erzeugte Niederschlag, mit Glycerin verrieben, verzuckerte Stärke, verdaute aber Eiweiß nicht. Die quantitative Analyse ergab für 1000 g der Galle: Feste Stoffe 30,76, Mucin 2,087, gallensaure Alkalien 18,31, Lecithin 0,78, Cholesterin und Fett 2,307, sauren Ätherextrakt 2,087, lösliche Salze 9,10, unlösliche Salze 0,31, Ammoniak und Trimethylamin 0,054. Die Schwankungen des festen Rückstandes innerhalb der einzelnen Stunden lagen zwischen 0,054 und 0,99 g, für die Gallenmenge zwischen 2,01 und 30,25 g. In der Asche war der Hauptbestandteil Kochsalz, in der unlöslichen Asche fanden sich Spuren von Eisen und Kupfer. Wird die mit Wasser stark verdünnte Galle mit Chlorzink und Ammoniak versetzt, so tritt nach einiger Zeit Grünfärbung ein und die Flüssigkeit zeigt einen charakteristischen Streifen im Rot, etwa bei 600 $\mu\mu$ Wellenlänge. *Ld.*

John J. Abel. Über den blutdruckerregenden Bestandteil der Nebenniere, das Epinephrin[2]). — Der blutdrucksteigernde Bestandteil der Nebenniere, *Epinephrin* genannt, ist eine unbeständige, basische Substanz von der Zusammensetzung $C_{17}H_{15}NO_4$; dieselbe wurde aus den wässerigen Extrakten jener Drüse als Benzoylverbindung isoliert, aus dieser wurden verschiedene physiologisch wirksame Salze gewonnen. Die freie Base kann nicht ohne bedeutende Veränderung und Verlust der wirksamen Eigenschaften dargestellt werden. Das Verhalten des Epinephrins gegen Reagentien und seine Zusammensetzung deuten auf seine Alkaloidnatur und weisen dasselbe zu den Pyrrol- bezw. Skatolbasen. Die

[1]) Wien. klin. Wochenschr. 12, 568—569; Ref. Chem. Centr. 70, II, 213—214. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 28, 318—362; vergl. JB. f. 1898, S. 2722.

Zahl der Hydroxylgruppen, die Bindungsweise des Stickstoffs, die Frage, ob eine Aldehyd- oder Ketongruppe vorhanden, harren noch der Sicherstellung und Erledigung. Bei der Kalischmelze entstehen ansehnliche Mengen von Skatol. Wird Epinephrin mit verdünnten Alkalien behandelt, so entsteht die Epinephrinsäure, ein dunkles Pigment; ein zweites durch verdünnte, sowie auch durch stärkere Alkalien erzeugtes Produkt ist basischer Natur und riecht coniin- oder pyridinähnlich. Die wirksamen Salze des Epinephrins haben eine markante Kontraktionswirkung auf die Blutgefäße bei lokaler Anwendung, sie schmecken schwach bitter und bringen leichtgradige Gefühlslosigkeit auf der Zunge hervor. Bei Einführung in den Kreislauf bringen diese Salze eine bedeutende und bei richtiger Anwendung lang andauernde Blutdrucksteigerung hervor. Trocken aufbewahrt, büßen alle Salze mit der Zeit an Löslichkeit ein, was ihrer Anwendung im Wege steht. Sie erregen zuerst, dann lähmen sie die Atmung durch Wirkung auf die Centren; erst später, nach weiteren Gaben, wird das Herz gelähmt. Die toxische und letale Dose liegt weit über derjenigen, bei der eine wesentliche physiologische Wirkung ohne Schaden erfolgt. Im normalen Zustande des Tieres und des Menschen geht das Epinephrin möglicherweise in den Harn als Uroerythrin über, welches die Eigenschaft hat, Harnsäuresedimenten eine Rosafärbung zu erteilen. *Ld.*

Franz Hofmeister und Otto von Fürth in Straßburg i. E. Verfahren zur Darstellung der den Blutdruck steigernden Substanz der Nebenniere. [D. R.-P. Nr. 103865][1]. — Frische tierische *Nebennieren* werden zerkleinert und mit 5 proz. Zinksulfatlösung extrahiert. Die Flüssigkeit wird eingeengt, filtriert und so lange mit Ammoniak versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Dieser wird abfiltriert und nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther in Alkohol suspendiert und mit Schwefelsäure zersetzt. Die saure Lösung wird durch halbstündiges Kochen mit Zinkstaub reduziert, mit Zinkoxyd neutralisiert und filtriert. Das Filtrat wird durch Alkohol und Ätherzusatz, sowie eintägiges Stehenlassen von Zinksulfat getrennt. Der Rückstand des Alkohol-Ätherauszuges wird, in Wasser gelöst, vor Licht und Luft geschützt aufbewahrt. Die Lösung wirkt, Tieren intravenös verabreicht, kräftig blutdrucksteigernd. *Sd.*

Wl. Gulewitsch. Über die Leukomatine des Ochsengehirns[2]. — Aus den Resultaten der Untersuchung ist folgendes hervorzu-

[1]) Patentbl. 20, 559. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 27, 50—82.

heben: 1. Das vollkommen frische Ochsengehirn enthält kein *Neurin*. Liebreich hatte nach seiner Angabe aus Protagon durch Kochen mit Barytwasser Neurin erhalten, aber durch spätere Forschungen wurde die Identität von Liebreichs Neurin mit dem *Cholin* festgestellt. Gulewitsch erhielt bei der Zersetzung des Protagons durch Natriumalkoholat, sowie durch Barythydrat kein Neurin, sondern Cholin. Die Differenz zwischen Liebreich und den anderen Autoren bezüglich des Neurins ist dadurch zu erklären, daß das von Liebreich zur Analyse verwendete Cholinplatinchlorid nicht rein war, sondern fremde Beimischungen enthielt. 2. Im wässerigen Gehirnextrakte wurde Cholin gefunden; es ist nicht zu entscheiden, ob dasselbe den Leukomatinen des Gehirns zuzuzählen, oder als Zersetzungsprodukt des Protagons bezw. des Lecithins zu betrachten ist. 3. Aus dem wässerigen Gehirnextrakte wurden noch zwei besondere Leukomatine isoliert. Das eine derselben zeichnet sich durch den relativ niederen Schmelzpunkt seines Pikrats und durch die Löslichkeit seines Platinchloriddoppelsalzes in Alkohol aus. Das zweite Leukomatin steht nach der Analyse seines Platindoppelsalzes einem Diamin von der Formel $C_5H_{14}N_2$ nahe. 4. Der wässerige Gehirnextrakt enthält Harnstoff, der als Bestandteil des Gehirns selbst zu betrachten ist. 5. Die einzige, bei der Verseifung des alkoholischen Gehirnextraktes erhaltene organische Base war Cholin. 6. Die Löslichkeit der Doppelsalze von organischen Basen kann durch Beimengungen beträchtlich verändert, namentlich vergrößert werden; so kann sich das in starkem Alkohol absolut unlösliche Cholinplatinchlorid in Gegenwart von Beimischungen, besonders von Natriumacetat, darin beträchtlich lösen. *Ld.*

Siegfried Weißbein. Farbenanalytische Untersuchungen über Nährpräparate[1]). — Weißbein untersuchte nach der von Posner[2]) angegebenen Methode verschiedene Nährpräparate und zeigt, daß die Farbanalyse als orientierend über den Nährwert der Nährpräparate angesehen werden kann. *Ld.*

B. Sjollema. Zur Bestimmung der verdaulichen Stickstoffsubstanz und des Eiweißstickstoffs in Futter- und Nahrungsmitteln[3]). — Sjollema empfiehlt, bei dem Stutzerschen Verfahren statt der aus Schweinemägen dargestellten Verdauungsflüssigkeit eine Lösung von trockenem Pepsin in Wasser und der nötigen Menge

[1]) Diss. Berlin vom 21. März 1899; Ref. Chem. Centr. 70, I, 1114—1115. — [2]) JB. f. 1898, S. 2640. — [3]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 2, 413—417.

Salzsäure zu verwenden, ferner bei der Bestimmung des Reineiweißes einen Zusatz des gleichen Volumens Alkohol nebst einigen Tropfen gesättigter Alaunlösung vor dem Zusatz der Kupferhydroxydmischung. *Ld.*

Rudolf Kunz. Untersuchungen über das Tropon[1]). — Es wurden untersucht: gemischtes Tropon, aus animalischen und vegetabilischen Produkten hergestellt; ferner animalisches und vegetabilisches *Tropon.* Die Analysen ergaben:

	Wasser Proz.	Gesamt-N Proz.	Asche Proz.	P_2O_5 Proz.	Fett Proz.	Cellulose Proz.	Rohproteïn Proz.
Gemischt.	8,85	13,91	0,77	0,32	0,05	0,53	95,30
Animal.	7,67	14,16	0,73	—	0,04	—	95,85
Vegetab.	8,78	13,77	2,46	—	0,08	2,36	94,30

Die Nucleïnphosphorsäure betrug im animalischen 0,16 Proz., im vegetabilischen 0,96 Proz., der Nucleïnstickstoff 0,135 bezw. 0,155 Proz. *Troponschokolade* enthielt 1,79 Proz. Wasser und 18,41 Proz. Rohproteïn; *Troponzwieback* 7,62 Proz. Wasser, 27,6 Proz. Rohproteïn; *Troponbrot* 42,1 Proz. Wasser, 19,54 Proz. Rohproteïn. Die Verdaulichkeit und Ausnutzbarkeit des gemischten Tropons kommt etwa der der Mehlspeisen und Brote gleich, die des vegetabilischen der des Milcheiweißes. *Ld.*

M. Wintgen. Ein Beitrag zur Kenntnis des Kaseons[2]). — *Kaseon* ist ein aus Magermilch gewonnenes Eiweißpräparat, welches enthält: die Eiweißstoffe der Milch; Calciumverbindungen, teils an Kaseïn gebunden, teils als Calciumphosphat bei der Koagulierung abgeschieden; das Fett der Magermilch; Milchzucker und Milchsalze; kleine Mengen von Alkalicarbonat von der Darstellung her. Das Kaseon ist haltbar, das Kaseoneiweiß wird nach Versuchen am Menschen so gut wie Fleischeiweiß ausgenutzt. Das Kaseon ist in erster Linie für die Krankenpflege von Bedeutung, es ist überall mit Erfolg anzuwenden, wo es darauf ankommt, Kranken oder Genesenden Eiweiß in gehaltreicher, leicht verdaulicher Form zu geben. *Ld.*

J. W. Mallet. Die physiologische Wirkung des Kreatins und Kreatinins und ihr Nährwert[3]). — Der größte Teil, wenn nicht

[1]) Wiener klin. Wochenschr. 12, 509—518; Ref. Chem. Centr. 70, I, 1294—1295; vergl. J. König, JB. f. 1898, S. 2639. — [2]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 2, 761—769. — [3]) Chem. News 80, 43—45, 54—56, 69—71, 77—78.

die Gesamtmenge, der in den Organismus eingeführten Fleischbasen wird durch den Harn ausgeschieden; diese Basen dienen daher nicht dem Aufbau der Eiweißstoffe und gehören nicht zu den gewebbildenden Nährstoffen, sie bilden auch nicht eine Vorstufe des Harnstoffs und sind für den Organismus keine Energiequelle, sie sollten daher bei Nahrungsmittelanalysen von den Nährstoffen ausgeschieden werden. *Fleischextrakt*, das weder Proteïde noch Peptone enthält, hat keinen Nährwert, es wirkt nur als Nervenstimulans, wie Tee und Kaffee. *Kreatin* und *Kreatinin* wirken viel schwächer, als man bisher gewöhnlich annahm, der große Gehalt des Fleischextraktes an Kaliumsalzen kommt bei der physiologischen Wirkung des Extraktes gewiß in Betracht. *Ld.*

Pellerin. Über die Zusammensetzung der Fleischkonserven[1]. — Die Analyse der Bouillon aus einer amerikanische Rindfleischkonserve enthaltenden Büchse ergab im Mittel:

Wasser Proz.	Trockensubstanz Proz.	Asche Proz.	Ges.-Stickstoff Proz.	Alkoholextrakt Proz.	Wasserextrakt Proz.	Fett Proz.
79,97	19,81	1,96	2,81	6,007	1,67	0,03

Beim Blanchieren verliert das rohe Fleisch 45 Proz.; um daher 1 kg Konserve (enthaltend 200 g Bouillon und 800 g Fleisch) zu erhalten, muß man 1,454 kg rohes Fleisch verwenden. *Ld.*

A. Juckenack und R. Sendtner. Über das Färben und die Zusammensetzung der Rohwurstwaren des Handels mit Berücksichtigung der Färbung des Hackfleisches[2]. — Die künstliche Färbung der Wurstwaren und des Hackfleisches wird häufig angewendet, um die Verwendung von minderwertigem, ja sogar verdorbenem Materiale zu verdecken. Die Identifizierung eines Farbstoffs in der Wurstmasse ist, mit Ausnahme des Karmins und weniger anderer Farbstoffe, äußerst schwierig und gelingt nur sehr selten. Zahlreiche Untersuchungen von Wurstwaren verschiedener Art, gefärbter und ungefärbter, zeigen die Nachteile der künstlichen Färbung für das konsumierende Publikum. *Ld.*

J. Th. Bastien. Über den Nachweis des Pferdefleisches[3]. — Bei der Fortsetzung seiner Untersuchungen[4] ist Bastien zu folgenden Schlüssen gelangt. Die durch Jod erzeugte Färbung

[1] J. Pharm. Chim. [6] 10, 20—25. — [2] Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 2, 177—197. — [3] J. Pharm. Chim. [6] 9, 54—56. — [4] JB. f. 1898, S. 2726.

ist bei der als Rumsteak bezeichneten Partie des Rindfleisches sehr schwach und verschieden von der mit Pferdefleisch erhaltenen Färbung. Die Reaktion auf Glycogen mit Jod gestattet, das Fleisch der Einhufer und der Wiederkäuer sicher voneinander zu unterscheiden. *Ld.*

Ferdinand Jean. Zum Nachweis von Pferdefleisch in Wurst [1]). — Jean laugt die Wurst mit Wasser von 60 bis 70° aus, kocht die Flüssigkeit nach Zusatz von etwas Essigsäure auf, filtriert, dampft das Filtrat auf 20 ccm ein und setzt 100 ccm 95 proz. Alkohol zu. Das ausgefällte Glycogen wird auf einem Filter mit Alkohol und Äther gewaschen, getrocknet, in wenig siedendes Wasser gegeben, das gleiche Volumen Essigsäure zugesetzt, geschüttelt, filtriert. 10 bis 12 Tropfen des Filtrats läßt man in einige Cubikcentimeter Jodjodkaliumlösung fallen. Eine rote, ins Bräunliche übergehende Färbung zeigt Fleisch von Einhufern an. *Ld.*

Adolf Juckenack. Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung des Hühnereies [2]). — Die zum Teil einander widersprechenden, zum Teil unbrauchbaren Angaben über die Zusammensetzung des Hühnereies haben eine Wiederholung der bezüglichen Untersuchungen veranlaßt; zunächst wurde die Bestimmung der verschiedenen Phosphorsäuren ins Auge gefaßt. Es ergaben sich folgende Werte für die Gesamtphosphorsäure:

Für das Eigelb	1,279 Proz.	Phosphorsäure,
„ „ Eiweiß	0,031 „	„
„ „ ganze Ei	0,443 „	„
„ ein Durchschnittsei . . .	0,214 g	„

100 g Eigelb enthalten: 0,478 g freies Distearyllecithin, 0,345 g an Vitellin gebundenes Distearyllecithin, 0,178 g an Nucleïnen, 0,278 g an unlöslichen Phosphaten oder Glycerinphosphorsäuren. Der Cholesteringehalt des Eigelbs wurde zu 0,91 Proz. bestimmt. *Ld.*

Carl Reinhardt in Kaiserslautern. Verfahren zum Konservieren von Eiern. [D. R.-P. Nr. 104909] [3]). — Die *Eier* werden mit Schwefelsäure behandelt, wodurch die Oberfläche derselben in ein vollständig luftdichtes Gefüge verwandelt wird, so daß selbst bei sehr langer Aufbewahrungsdauer ein Eindringen von Luft ausgeschlossen ist. *Sd.*

[1]) Ann. Chim. anal. appliq. 4, 81—82; Ref. Chem. Centr. 70, I, 905. — [2]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 2, 905—913. — [3]) Patentbl. 20, 782.

Autorenregister.

Sachregister.

Systematisches Register.

Fettkörper oder Methanderivate.

Kohlenwasserstoffe.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4} und C_nH_{2n-6}.

Haloidderivate der Kohlenwasserstoffe.

Fluorderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n}.

Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}.

Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} und C_nH_{2n-2}.

Bromderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}.

Bromderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} und C_nH_{2n-2}.

Jodderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n}.

Nitroso- und Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}.

Nitroso- und Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} und C_nH_{2n-4}.

Alkohole.

Alkohole mit einem Atom Sauerstoff.

Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe und Alkohole.

Thioalkohole.

Sulfide.

Monosulfonsäuren.

Disulfonsäuren.

Trisulfonsäuren.

Gesättigte Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff.

Säuren $C_nH_{2n}O_2$.

Ungesättigte Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff.

Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$ und $C_nH_{2n-6}O_2$.

Säuren mit drei Atomen Sauerstoff.

Ketonsäuren.

Gesättigte Säuren mit vier Atomen Sauerstoff.

$C_nH_{2n}O_4$ und $C_nH_{2n-2}O_4$.

Ungesättigte Säuren mit vier Atomen Sauerstoff.

Säuren mit fünf Atomen Sauerstoff.

Säuren mit mehr als fünf Sauerstoffatomen.

Schwefelderivate der Säuren. Thiosäuren, Sulfosäuren.

Aldehyde.

Ketone.

Monoketone.

Diketone.

Triketone.

Sulfone.

Kohlenhydrate. Pentosen und Hexosen.

Polysaccharide.

Stärke. Dextrin. Gummi.

Cellulose.

Amine.

Basen mit einem Atom Stickstoff.

Hydroxylaminverbindungen.

Hydrazine.

Cyansäuren.

Rhodansäuren.

Säureamide.

Carbaminsäurederivate und Urethane.

Hydantoinverbindungen.

Thioharnstoffverbindungen.

Guanidinverbindungen.

Imide und Amide zwei- und mehrbasischer Säuren.

Uracil- und Puringruppe.

Säurenitrile.

Diazo- und Hydrazoverbindungen.

Phosphor-, Arsenverbindungen. Metallorganische Verbindungen.

Benzolverbindungen.

Kohlenwasserstoffe.

Halogenderivate.

Nitroso- und Nitroverbindungen.

Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe.

Sulfinsäuren.

Sulfonsäuren.

Aminoderivate der Kohlenwasserstoffe.

Anilide, Anilinosäuren.

Anilide und Anilinosäuren einbasischer Säuren.

Anilide und Anilinosäuren mehrbasischer Säuren.

Carbonimide.

Senfölderivate und Cyanamidderivate.

Carbaminsäure und Dithiocarbaminsäurederivate.

Urethane.

Isoarylharnstoffe.

Harnstoffderivate.

Hydantoine und Thiourantoine.

Guanidinderivate.

Thioharnstoffderivate.

Di-, Tri-, Tetraamidoverbindungen und Amidine.

Phenole mit einem Atom Sauerstoff.

Thiophenole, Sulfide und Arylsulfonderivate.

Aminophenole.

Kohlensäure-, Harnstoff- und Guanidinderivate von Amidophenolen.

Naphtol und Derivate.

Aminonaphtolderivate.

Thionaphtole und Derivate.

Phenole mit zwei und mehr Atomen Sauerstoff.

Alkohole.

Alkohole mit zwei bis sechs Atomen Sauerstoff.

Phenolalkohole.

Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff.

Derivate der Benzoësäure.

Amidine, Amidoxime, Anilidoxime, Azoxime, Hydroxamsäuren von Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff.

Homologe der Benzoësäure und Derivate.

Arylsulfonierte Fettsäuren.

Säurenitrile.

Säuren mit drei Atomen Sauerstoff.

Säuren mit vier Atomen Sauerstoff.

Säuren mit mehr als vier Atomen Sauerstoff.

Aldehyde.

Ketone.

Sulfone.

Chinone.

Di-, Tri- und Tetraketone.

Campherarten.

Terpene.

Ätherische Öle, Kautschuk.

Harze.

Farbstoffe unbekannter Konstitution, Gerbstoffe, Pflanzenstoffe.

Glykoside.

Bitterstoffe und indifferente Stoffe.

Alkaloide.

Furfuran-, Cumaron- und Thiophengruppe.

Furfuranverbindungen.

Benzofurfuran- oder Cumaronverbindungen.

Thiophenverbindungen.

Pyrrolgruppe.

Indolgruppe.

Pyrazol- und Isopyrazolgruppe.

Benzopyrazol- oder Indazolgruppe.

Imidazol- oder Glyoxalingruppe. Benzimidazolgruppe.

Oxazol- und Thiazolgruppe.

Triazolgruppe.

Thiodiazolgruppe.

Triazanderivate.

Imidotriazoline, Tetrazolverbindungen.

Pyrongruppe.

Pyridingruppe.

Hydropyridine.

Chinolingruppe.

Acridine.

Oxazine und Thiazine.

Diazinverbindungen.

Orthodiazine oder Pyridazine.

Metadiazine oder Pyrimidine.

Paradiazine oder Pyrazine.

Azoxazin-, Triazin- und Tetrazingruppe.

Diazoverbindungen.

Azoverbindungen.

Formazylverbindungen.

Hydrazine und Hydrazone.

Hydrazide.

Carbazinsäuren, Thiocarbazinsäuren.

Semicarbazide, Semicarbazone.

Osazone.

Organische Phosphor-, Silicium-, Quecksilber- und Palladiumverbindungen.

Eiweißstoffe, Proteïde, Albuminoide, Spaltungsprodukte und Umwandlungsprodukte der Eiweißstoffe.

Eiweißstoffe und deren Umwandlungsprodukte.

Proteïde.

Spaltungsprodukte der Eiweißstoffe und Albuminoide.

Enzyme.

Abkürzungen in den Literaturangaben

zum

„Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie".

Accad. dei Lincei Rend. bedeutet: Atti della reale accademia dei Lincei Rendiconti. — Roma.

Amer. Chem. J. bedeutet: American Chemical Journal; edited by Ira Remsen. — Baltimore (Selbstverlag).

Amer. Chem. Soc. J. „ The Journal of the American Chemical Society. William A. Noyes, Editor, Edward Hart, W. F. Hillebrand, J. H. Long, Wm. Mc Murtrie, Arthur A. Noyes, H. N. Stokes, H. P. Talbot, H. W. Wiley, committee on papers and publications. — Easton (PA. The Chemical Publishing Company).

Analyst „ The Analyst. — London.

Ann. Chem. „ Justus Liebigs Annalen der Chemie, herausgegeben von E. Erlenmeyer, R. Fittig, A. v. Baeyer, O. Wallach und J. Volhard. — Leipzig (C. F. Winter).

Ann. chim. farm. „ Annali di chimica e di farmacologia. Direttori P. Albertoni e J. Guareschi. — Milano (Dottor Francesco Vallardi).

Ann. chim. phys. „ Annales de chimie et de physique, par Berthelot, Friedel, Mascart, Moissan. — Paris (Masson et Cie.).

Ann. Phys. „ Annalen der Physik und Chemie. Neue Folge unter Mitwirkung der physikalischen Gesellschaft zu Berlin und insbesondere von M. Planck herausgegeben von Paul Drude. — Leipzig (Johann Ambrosius Barth).

Ann. Phys. Beibl. „ Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie. Herausgegeben von Paul Drude. — Leipzig (Johann Ambrosius Barth).

Apoth.-Zeitg. „ Apotheker-Zeitung. Herausgegeben vom Deutschen Apotheker-Verein; Redakteur W. Wobbe — Berlin (Selbstverlag).

Arch. Pharm.	bedeutet:	Archiv der Pharmazie, herausgegeben vom Deutschen Apotheker-Verein unter Redaktion von E. Schmidt und H. Beckurts. — Berlin (Selbstverlag).
Arch. ph. nat.	"	Archives des sciences physiques et naturelles. — Genève (Georg et Cie., Basel).
Belg. Acad. Bull.	"	Bulletin de l'académie royale des sciences, des lettres et des beaux-arts de Belgique. — Bruxelles (Hayez).
Ber.	"	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. — Berlin (R. Friedlaender & Sohn).
Berg- u. Hüttenm. Zeitg.	bedeutet:	Berg- und Hüttenmännische Zeitung. Redaktion G. Köhler u. F. Kolbeck. — Leipzig (Arthur Felix).
Berl. Akad. Ber.	bedeutet:	Sitzungsberichte der Königl. Preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. — Berlin (Georg Reimer).
Boll. chim. farm.	"	Bolletino di chimica e di farmacologia.
Bull. ass. Belg. chim.	"	Bulletin de l'association Belge de chimistes.
Bull. soc. chim.	"	Bulletin de la société chimique de Paris; comprenant le procès-verbal des séances, les mémoires présentés à la société, l'analyse des travaux de chimie pure et appliquée publiés en France et à l'étranger, la revue des brevets etc. Secrétaire de la redaction: Béhal. — Paris (Masson et Cie.).
Chem. Centr.	"	Chemisches Centralblatt. Redigiert von A. Hesse. Herausgegeben von der deutschen chemischen Gesellschaft. — Berlin (R. Friedlaender & Sohn).
Chem. Ind.	"	Die chemische Industrie. Zeitschrift, herausgegeben vom Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands. Redigiert von O. N. Witt. — Berlin.
Chem. News	"	Chemical News and Journal of physical science. Edited by Wm. Crookes. — London (Edwin John Davey).
Chem. Soc. Ind. J.	"	Journal of the society of chemical Industry. Edited by Watson Smith. — London (Eyre and Spottiswoode).
Chem. Soc. J.	"	Journal of the chemical society. — London (Gurney and Jackson).
Chemikerzeit.	"	Chemiker-Zeitung, Central-Organ für Chemiker, Techniker, Fabrikanten, Apotheker, Ingenieure. Mit dem Supplement: Chemisches Repertorium. Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: Dr. G. Krause in Cöthen. — Cöthen, Anhalt (Selbstverlag).

Compt. rend.	bedeutet:	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris (Gauthier-Villars).
Deutsche Chemikerzeit.	"	Deutsche Chemiker-Zeitung und chemisch-technischer Centralanzeiger. Herausgegeben von Eugen Grosser. — Berlin (Eugen Grosser).
Dingl. pol. J.	"	Dinglers polytechnisches Journal. Redigiert von M. Rudeloff. — Berlin (Richard Dietze).
Färberzeit.	"	Färber-Zeitung. Zeitschrift für Färberei, Zeugdruck und den gesamten Farbenverbrauch. Herausgegeben von A. Lehne. — Berlin (Julius Springer).
Gazz. chim. ital.	"	Gazzetta chimica italiana. — Rom (La direzione della gazzetta chimica, Via Panisperna 89).
JB.	"	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. Liebig und H. Kopp. Herausgegeben von G. Bodländer und W. Kerp. — Braunschweig (Friedr. Vieweg & Sohn).
J. Frankl. Inst.	"	The Journal of the Franklin Institute. Devoted to science and the Mechanic Arts. Edited by H. W. Jayne, chairman, Edwin S. Balch, Louis E. Levy, Coleman Sellers, Wm. H. Wahl. — Philadelphia (Franklin Institute).
J. Pharm. Chim.	"	Journal de Pharmacie et de Chimie. Redacteur Riche. — Paris (Octave Doin).
J. physic. Chem.	"	The Journal of physical chemistry. Edited by Wilder D. Bancroft and Joseph E. Trevor. — Ithaca N. Y. The Editors. Leipzig (Bernh. Liebisch).
J. pr. Chem.	"	Journal für praktische Chemie. Herausgegeben von Ernst v. Meyer. — Leipzig (Johann Ambrosius Barth).
J. russ. phys.-chem. Ges.	bedeutet:	Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft. — St. Petersburg.
Landw. Jahrb.	bedeutet:	Landwirtschaftliche Jahrbücher; Zeitschrift für wissenschaftliche Landwirtschaft und Archiv des königl. preußischen Landes-Ökonomie-Kollegiums. Herausgegeben von H. Thiel. — Berlin (Paul Parey).
Landw. Vers.-Stat.	"	Die landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen. Organ für naturwissenschaftliche Forschungen auf dem Gebiete der Landwirtschaft. Herausgegeben von O. Kellner. — Berlin (Paul Parey).
Lond. R. Soc. Proc.	"	Proceedings of the Royal Society. Harrison and Sons. — Berlin (R. Friedlaender & Sohn).

Monatsh. Chem.	bedeutet:	Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften. — Wien (Carl Gerolds Sohn).
Monit. scientif.	„	Moniteur scientifique du Dr. Quesneville. Recueil Mensuel. — Paris.
Naturw. Rundsch.	„	Naturwissenschaftliche Rundschau. Herausgegeben von W. Sklarek. — Braunschweig (Friedr. Vieweg & Sohn).
St. Pétersb. Acad. Bull.	„	Bulletin de l'académie impériale des sciences de St. Pétersbourg. — St. Petersburg.

Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. bedeutet: Österreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen.

Patentbl.	bedeutet:	Patentblatt und Auszüge aus den Patentschriften. Herausgegeben von dem Kaiserl. Patentamt. — Berlin (Carl Heymann).
Pharm. Centr.-H.	„	Pharmazeutische Centralhalle.
Pharm. J.	„	Pharmaceutical Journal. Published by the Pharmaceutical Society of Great-Britain. — London (William Inglis Richardson).
Pharm. Zeitg.	„	Pharmazeutische Zeitung. Begründet von H. Müller. Herausgegeben von H. Böttger. — Berlin (Julius Springer).
Phil. Mag.	„	The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by Lord Kelvin, George Francis Fitzgerald and William Francis. — London (Taylor and Francis).

Rec. trav. chim. Pays-Bas bedeutet: Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas et de la Belgique par W. A. van Dorp, A. P. N. Franchimont, S. Hoogewerff, E. Mulder etc. — Leiden (A. W. Sijthoff).

Rev. Chim. anal. appl. bedeutet: Revue de la Chimie analytique et appliquée.

Russ. Zeitschr. Pharm. bedeutet: Pharmazeutische Zeitschrift für Rußland. Herausgegeben von der Pharmazeut. Gesellschaft zu St. Petersburg.

Sill. Am. J.	bedeutet:	The American Journal of Science. Established by Benjamin Silliman in 1818. Editor: Edward S. Dana. — New Haven, Connecticut (The Tuttle, Morehouse & Taylor Co.).
Stahl	„	Stahl und Eisen. Düsseldorf (A. Bagel).

Staz. sperim. agrar. ital. bedeutet: Le Stazioni sperimentali agrarie italiane. Organo delle stazioni agrarie e dei Laboratori di Chimica agraria del Regno. Diretto dal Dott. Gino Eugini. — Modena (Societa Tipografica).

Wien. Akad. Ber. bedeutet: Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften, Abteilung IIa, Abteilung IIb. — Wien (Carl Gerolds Sohn).

Zeitschr. anal. Chem. „ Zeitschrift für analytische Chemie; herausgegeben von H. u. W. Fresenius u. von E. Hintz. — Wiesbaden (C. W. Kreidel).

Zeitschr. angew. Chem. „ Zeitschrift für angewandte Chemie. Organ des Vereins deutscher Chemiker. Herausgegeben von B. Rassow. — Berlin (Julius Springer).

Zeitschr. anorg. Chem. „ Zeitschrift für anorganische Chemie. Herausgegeben von G. Tammann und R. Lorenz. — Hamburg und Leipzig (Leopold Voss).

Zeitschr. Elektrochem. „ Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie. Herausgegeben von der deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie unter Leitung von R. Abegg. — Halle a. S. (Wilhelm Knapp).

Zeitschr. Krist. „ Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie. Herausgegeben von P. Groth. — Leipzig (Wilhelm Engelmann).

Zeitschr. Nahrungsm. „ Zeitschrift für Nahrungsmittel-Untersuchung, Hygiene und Warenkunde. Herausgegeben und geleitet von Dr. Hans Heger. — Wien (Moritz Perles). (Später: Österreichische Chemiker-Zeitung.)

Zeitschr. österr. Apoth.-Ver. bedeutet: Zeitschrift des österreichischen Apotheker-Vereins.

Zeitschr. physik. Chem. bedeutet: Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre. Herausgegeben von Wilh. Ostwald und J. H. van't Hoff. — Leipzig (Wilhelm Engelmann).

Zeitschr. physik. u. chem. Unterr. bedeutet: Zeitschrift für physikalischen und chemischen Unterricht.

Zeitschr. physiol. Chem. bedeutet: Zeitschrift für physiologische Chemie, herausgegeben von A. Kossel. — Straßburg (Carl J. Trübner).

Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. bedeutet: Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände. Herausgegeben von K. v. Buchka, A. Hilger und J. König. — Berlin (Julius Springer).

Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. bedeutet: Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches. Herausgegeben vom Vereins-Direktorium. Redakteur A. Herzfeld. — Berlin (Selbstverlag).

Verzeichnis von Abkürzungen.

corr.	bedeutet	corrigiert.
Gew.	„	Gewicht.
Mol.	„	Molekül.
red.	„	reduziert.
Siedep.	„	Siedepunkt.
Schmelzp.	„	Schmelzpunkt.
spez.	„	spezifisch.
Tl.	„	Teil.
km	„	Kilometer.
m	„	Meter.
cm	„	Centimeter.
mm	„	Millimeter.
cbm	„	Cubikmeter.
l	„	Liter.
ccm	bedeutet	Cubikcentimeter.
cmm	„	Cubikmillimeter.
qm	„	Quadratmeter.
qcm	„	Quadratcentimeter.
qmm	„	Quadratmillimeter.
kg	„	Kilogramm.
g	„	Gramm.
mg	„	Milligramm.
Atm.	„	Atmosphäre.
cal.	„	Calorie.
Proz.	„	Prozent.
Prom.	„	Promille.

Verzeichnis

der

Herren Mitarbeiter am Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie für 1899.

Btz.	bezeichnet	Prof. Dr. *Wilh. Biltz* in Clausthal.
Bdl.	„	Prof. Dr. *G. Bodländer* in Braunschweig.
Bs.	„	Privatdozent Dr. *E. Bose* in Göttingen.
B.	„	Dr. *P. Breull* in Essen a. d. Ruhr.
Bsch.	„	Dr. *Albert Busch* in Braunschweig.
Cr.	„	Prof. Dr. *O. T. Christensen* in Kopenhagen.
H. D.	„	Privatdozent Dr. *H. Danneel* in Breslau.
Dz.	„	Dr. *Hugo Ditz* in Brünn.
Fa.	„	Dr. *W. Fahrion* in Höchst a. M.
Fl.	„	Dr. *Ernst Fraenkel* in Leobschütz.
Gthr.	„	Dr. *A. Günther* in Charlottenburg.
L. H.	„	*Leo Haeusler* in Ludwigshafen a. Rh.
O. H.	„	Prof. Dr. *O. Hecht* in Würzburg.
Hz.	„	Privatdozent Dr. *W. Herz* in Breslau.
W. H.	„	Privatdozent Dr. *W. Hinrichsen* in Aachen.
Ht.	„	Prof. Dr. *Ed. Hjelt* in Helsingfors.
Kn.	„	Assistent Dr. *Rob. Kahn* in Frankfurt a. M.
Kb.	„	Prof. Dr. *A. Kolb* in Darmstadt.
Kpl.	„	Privatdozent Dr. *J. Koppel* in Berlin.
Kühn	„	Dr. *B. Kühn* in Stettin.
Kw.	„	Reg.-Rat Dr. *A. Kuhlwein* in Groß-Lichterfelde.
Lj.	„	Dipl.-Ingenieur *E. Lajus* in Reval.
Ltm.	„	Privatdozent Dr. *A. Lottermoser* in Dresden.
Ld.	„	Hofrat Prof. Dr. *E. Ludwig* in Wien.
Mr.	„	Dr.-Ing. *J. Maier* in Hannover.